Band 140 Januar 1955 Heft 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
MAR 8 '55

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN — **JOACHIM STAUFF** FRANKFURT/MAIN

Patentteil **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig

Becker, G. W., Mechanische Relaxationserscheinungen in nicht weichgemachten hochpolymeren Kunststoffen (mit 43 Abb.) . . 1

Aus dem Institut für Ernährungsforschung, Potsdam-Rehbrücke

Ulmann, M., Das Altern und die „Retrogradation" von Stärkelösungen. 1. Mitt. (mit 2 Abb.) 32

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratskuka, Japan

Katsurai, T., Die durch Autoklavbehandlung verursachte Sol-Gel-Umwandlung der Tusche 42

Lepeschkin, W. W. (Bethesda Md., USA), Temperaturkoeffizienten der Hitzedenaturierung von Serumproteinen 42

Bücherbesprechungen

Breusch, F. L. (Instanbul), Lehrbuch der gesamten Chemie 44

Cramer, F. (Heidelberg), Einschlußverbindungen 44

Salmang, H. (Maastricht), Die Keramik (Physikalische und chemische Grundlagen) 44

Neurath, H. (University of Washington) und K. Bailey (University of Cambridge), The Proteins (Die Proteine) 44

Lüde, R. (Mannheim), Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen 45

Referate 45

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 140 Januar 1955 Heft 1

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig

Mechanische Relaxationserscheinungen in nicht weichgemachten hochpolymeren Kunststoffen*)

Von G. W. Becker

Mit 43 Abbildungen

(Eingegangen am 13. November 1954)

Inhaltsübersicht

I. Einführung
II. Meßmethoden
1. Untersuchung stehender Biegewellen (Resonanzmethode)
2. Untersuchung fortschreitender Biegewellen
III. Meßergebnisse
1. Konstitution und Vorbehandlung der untersuchten Kunststoffe
2. Ermittlung der Übergangstemperaturen aus der Temperaturabhängigkeit der Längenausdehnung
3. Frequenz- und Temperaturverhalten der elastischen Eigenschaften
IV. Auswertung
1. Reduzierte Frequenzkurven der Meßgrößen
2. Die Verteilungsfunktionen der Zeitkonstanten
3. Diskussion der ermittelten Verteilungsfunktionen
V. Schluß
1. Reaktionskinetische Deutung des Temperaturverhaltens der Zeitkonstanten
2. Molekulare Betrachtungen
VI. Zusammenfassung

I. Einführung

1. *Temperaturverhalten Hochpolymerer beim Übergang fest-flüssig*

Während reine niedermolekulare Substanzen in drei Aggregatzuständen vorliegen können, die in einem Druck-Temperatur-Diagramm durch Grenzkurven scharf voneinander getrennt sind, beobachtet man bei den Hochpolymeren Zwischenzustände, die sich in Abhängigkeit von der Temperatur häufig über weite Bereiche erstrecken und deren Abgrenzung gegen die benachbarten Zustände verhältnismäßig unscharf ist.

*) Die Veröffentlichung stellt eine etwas gekürzte Fassung einer von der Naturwissenschaftlich-Philosophischen Fakultät der Technischen Hochschule Carola-Wilhelmina zu Braunschweig als Dissertation angenommenen Arbeit dar.

Das Verhalten der Hochpolymeren hängt bekanntlich mit ihrem Aufbau aus langen Fadenmolekülen zusammen. Diese sind innerhalb gewisser Grenzen, die durch die Valenzwinkel der in der Hauptkette liegenden Atome gegeben sind, mehr oder weniger geknäuelt und mit benachbarten Molekülen verschlungen (Filzstruktur) (52). Daneben können in Hochpolymeren Bereiche vorliegen, die z. B. durch Ausrichtung nebeneinander liegender Teile verschiedener Fadenmoleküle kristallinen Charakter besitzen (Abb. 1).

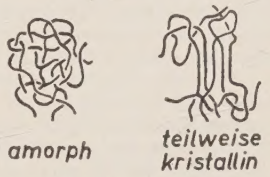


Abb. 1. Schema der Lagen von Fadenmolekülen

Im folgenden sollen jedoch nur Hochpolymere betrachtet werden, deren Neigung, kristalline Bereiche zu bilden, sehr gering ist.

Dann entspricht dem festen Zustand niedermolekularer Substanzen bei Hochpolymeren der glasigamorphe (eingefrorene). Die für diesen Zustand gemessenen statischen bzw. dynamischen Werte des nur wenig von der Frequenz abhängigen Elastizitätsmoduls liegen im Bereich 10^{10} ... 10^{11} dyn/cm², also etwa eine bis zwei Zehnerpotenzen unter den Moduln der Metalle. Erhöht man die Temperatur, so durchlaufen die Hochpolymeren einen Übergangsbereich, in dem der statische Elastizitätsmodul auf Werte absinkt, die im Bereich 10^6 ... 10^8 dyn/cm² liegen. Die mittlere Temperatur des Übergangsbereiches, die Übergangs- oder Einfriertemperatur, kann thermodynamisch als Umwandlungspunkt höherer Ordnung aufgefaßt werden, d. h. als Transformationspunkt, für den höhere Differentialquotienten des Gibbsschen thermodynamischen Potentials nach der Temperatur ein unstetiges Verhalten zeigen (12, 6). So beobachtet man z.B., daß der Volumenausdehnungskoeffizient und die spezifische Wärme im Übergangsbereich „verschmierte" Unstetigkeiten aufweisen (Abb. 2).

Die bisherigen Untersuchungen an Hochpolymeren haben gezeigt (21, 73), daß die Lage der absoluten Übergangstemperatur $T_{ü}$ nicht weichgemachter Substanzen für genügend große Polymerisationsgrade Z durch eine Beziehung der Form

$$T_{ü} = T_{ü\,\infty}\left(1 - \frac{A}{Z}\right) \quad (A\text{: Stoffkonstante}) \quad [1]$$

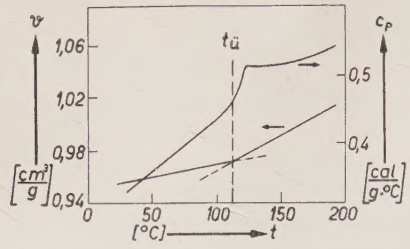


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Volumens v und der spezifischen Wärme c_p eines mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrols (74)

gegeben ist. $T_{ü\,\infty}$ ist die Übergangstemperatur im Grenzfall $Z \to \infty$; sie wird praktisch schon für verhältnismäßig niedrige Polymerisationsgrade ($Z = 20$ ... 50) erreicht. Zu Gl. [1] analoge Beziehungen wurden übrigens für viele physikalische Eigenschaften Hochpolymerer in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad gefunden (30). Vergleicht man weiterhin die Werte $T_{ü\,\infty}$ verschiedener Hochpolymerer, deren monomere Bausteine sich nur durch verschiedene substituierte Gruppen unterscheiden, so zeigt es sich, daß die Übergangstemperaturen um so höher liegen, je größer die Dipolmomente und die Raumerfüllung der eingebauten Gruppen sind [25]; van der Waalssche Kräfte und sterische Hinderung erschweren also die oberhalb der Übergangstemperatur einsetzende „Mikro"-Brownsche Bewegung einzelner Kettensegmente innerhalb des Verbandes der Fadenmoleküle.

An den Übergangsbereich schließt sich bei weiterer Erhöhung der Temperatur der „gummielastische" Bereich an, der sich über 100° C und mehr erstrecken kann. Materialien im gummielastischen Zustand (Elastomere) zeigen entsprechend der hohen Beweglichkeit der einzelnen Kettensegmente schon bei verhältnismäßig geringen Deformationskräften große, jedoch weitgehend reversible Verformungen; die Elastizitätsmoduln liegen innerhalb der oben angegebenen Grenzen.

Nach den Vorstellungen der kinetischen Theorie der elastischen Rückstellkraft (siehe z. B. (72)) wird das unterschiedliche elastische Verhalten der Hochpolymeren im eingefrorenen und im gummielastischen Zustand durch verschiedene Anteile der elastischen Rückstellkraft bewirkt: im eingefrorenen Zustand ist praktisch nur der (gewöhnliche) energetische Anteil, der durch die Potentialkräfte der einzelnen Bindungen hervorgerufen wird, wirksam, während im gummielastischen Zustand die Rückstellkraft vornehmlich von einem Entropieanteil herrührt. Dieser beruht auf dem Bestreben der deformierten Kettenmoleküle, die ursprünglichen Lagen größter Wahrscheinlichkeit (also maximaler Entropie) wieder einzunehmen (Entropieelastizität).

An den gummielastischen Bereich schließt sich nach höheren Temperaturen ein meistens sehr breites Gebiet an, in dem sich der Übergang zur Flüssigkeit vollzieht, wobei nacheinander Zustände durchlaufen werden, die als hochelastisch (Formtreue nicht mehr vollständig vorhanden) und als plastisch (verallgemeinertes Fließen) bezeichnet werden (53). Beim Fließen können die Fadenmoleküle als Ganzes „Makro"-Brownsche Bewegungen ausführen. Der Zustand oberhalb der geeignet zu definierenden Fließtemperatur entspricht also dem flüssigen bei niedermolekularen Substanzen. Im weiteren werden nur der glasigamorphe und der gummielastische Zustand der Hochpolymeren unter Einschluß des Übergangsbereiches betrachtet.

2. *Relaxationserscheinungen im gummielastischen Bereich*

Bekanntlich beobachtet man im gummielastischen Bereich Relaxationserscheinungen, die mit der gehemmten Bewegung einzelner Segmente der Kettenmoleküle in Zusammenhang gebracht werden; sie wurden systematisch in den Jahren 1941/42 durch Ermittlung des dielektrischen Verhaltens polarer Hochpolymerer im elektrischen Wechselfeld untersucht (Fuoss (23), Würstlin (79); siehe auch die zusammenfassende Darstellung (54)). Qualitativ gehorchen sie der von Debye (10) für die dielektrische Relaxation polarer Moleküle in Flüssigkeiten hergeleiteten Beziehung

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\,\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1 + i\,\omega\,\tau}, \qquad [2]$$

worin ε_o und ε_∞ die Dielektrizitätskonstanten in den Grenzfällen sehr tiefer bzw. sehr hoher Kreisfrequenzen ω und τ die Relaxationszeit für einen bestimmten Bewegungsprozeß bedeuten; τ hängt mehr oder weniger stark von der Temperatur ab. Der Verlauf von ε' und ε'' in Abhängigkeit von ω entspricht dem von J' und J'' in Abb. 4.

Zur gleichen Zeit etwa begannen die Untersuchungen des mechanischen Verhaltens hochpolymerer Substanzen bei sehr großen Beanspruchungszeiten (quasistatisches Verhalten) (71,72). Für spezielle Meßanordnungen wurden unter Zugrundelegung von Modellvorstellungen einfache Zusammenhänge für einen z. B. auf Zug beanspruchten Stab zwischen konstanter Deformation und zeitabhängiger Spannung (Spannungsrelaxation) bzw. zwischen konstanter Spannung und zeitabhängiger Deformation (elastische Nachwirkung oder Retardation) ermittelt (Abb. 3); die entsprechenden Funktionen für die Zeitabhängigkeit der betrachteten Größen sind im Falle eines einzelnen Bewegungsprozesses Exponentialfunktionen (s. etwa die ausführliche Darstellung (1)).

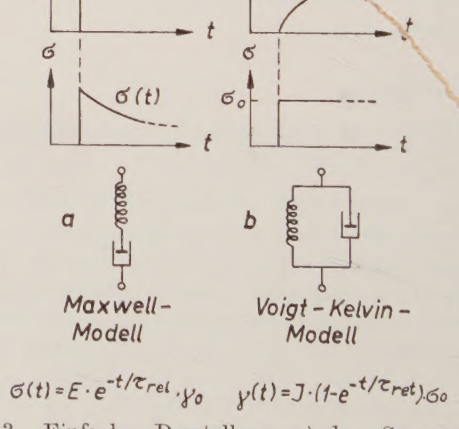


Abb. 3. Einfache Darstellung a) der Spannungsrelaxation $\sigma\,(t)$, b) der Retardation $\gamma\,(t)$ durch Modelle

Dynamische Untersuchungen des elastischen Verhaltens Hochpolymerer wurden mit einiger Genauigkeit erst in den letzten Jahren durchgeführt, zunächst bei tiefen Frequenzen, später bei Hör- und Ultraschallfrequenzen. Für die verschiedenen Moduln bei unterschiedlicher dynamischer Beanspruchungsart kann man das Frequenzverhalten im Falle eines ein-

zelnen relaxierenden Bewegungsmechanismus wiederum durch Beziehungen erfassen, die der Gl. [2] sehr ähnlich sind. Für den im folgenden untersuchten komplexen Elastizitätsmodul gilt:

$$E^*(\omega) = E' + i\,E'' = E_\infty - \frac{E_\infty - E_0}{1 + i\,\omega\,\tau}. \qquad [3]$$

Dabei sind E_∞ und E_0 wieder die für die Grenzfälle sehr hoher bzw. sehr tiefer Kreisfrequenzen ω definierten Moduln und τ die Relaxationszeit des betrachteten Prozesses. Durch Vergleich von Gl. [2] und Gl. [3] ergibt sich ein reziprokes Verhalten der Dielektrizitätskonstanten zum Elastizitätsmodul. Es liegt daher nahe, durch eine zuerst von Nolle (58) angegebene Beziehung

$$E^* \cdot J^* = 1 \qquad [4]$$

eine komplexe Größe $J^* = J' - i\,J''$ einzuführen, deren Frequenzabhängigkeit für einen einzelnen Bewegungsmechanismus genau der für ε^* angegebenen Gleichung [2] gehorcht; J^* ist die Nachgiebigkeit (in der anglo-amerikanischen Literatur mit "compliance" bezeichnet), die zugehörige Zeitkonstante wird entsprechend dem durch Abb. 3b definierten zur Relaxation reziproken Vorgang sinngemäß „Retardationszeit" genannt; sie hängt über Gl. [4] mit der Relaxationszeit zusammen. Im Falle eines einzelnen Relaxationsprozesses ergibt sich aus den Gl. [3] und [4]

$$\tau_{ret} = \frac{E_\infty}{E_0} \cdot \tau_{rel}\,; \qquad [5]$$

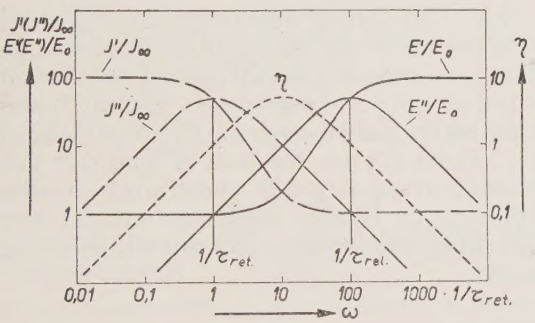


Abb. 4. Frequenzabhängigkeit der Real- und Imaginärteile von E^* und J^* und des Verlustfaktors bei einem einzelnen Relaxationsprozeß ($E_\infty/E_0 = 10^2$)

Abb. 4 zeigt die Frequenzabhängigkeit der Real- und Imaginärteile der komplexen Größen E^* und J^*, aufgetragen für einen einzelnen Relaxationsprozeß im logarithmischen Maßstab. Die ebenfalls aufgetragene Größe η ist das Verhältnis von E'' zu E' bzw. J'' zu J'; η ist analog dem tg δ bei dielektrischen Verlusten definiert und wird als Verlustfaktor bezeichnet. Der Verlustfaktor hängt für nicht allzu große Dämpfungen mit dem logarithmischen Dekrement Λ eines in freien Schwingungen infolge innerer Verluste gedämpft abklingenden Versuchskörpers durch die Beziehung

$$\Lambda = \pi \cdot \eta \qquad [6]$$

zusammen.

Phänomenologisch werden sämtliche Relaxationserscheinungen durch die Nachwirkungstheorie und neuerdings auch durch die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse unter der Voraussetzung kleiner Abweichungen vom Gleichgewicht und daher der Anwendbarkeit des Superpositionsprinzips beschrieben (47); so können die Beziehungen [2], [3] und ihre spätere Verallgemeinerung [7] zwangsläufig als Ergebnis der angegebenen Theorien aufgefaßt werden.

3. *Kurzer Überblick über bisherige Messungen und über die Untersuchungen in dieser Arbeit*

Der folgende Überblick über die bisherigen experimentellen Untersuchungen der dynamisch-elastischen Eigenschaften Hochpolymerer enthält nur die wichtigsten Arbeiten, erhebt also keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

In einem sehr großen Frequenzbereich wurde 1948 und in den folgenden Jahren von Nolle (58) das elastische Verhalten natürlicher und synthetischer Gummiqualitäten in Abhängigkeit von der Temperatur mit mehreren Meßmethoden untersucht (56, 57): der Elastizitätsmodul wurde bei tiefen Frequenzen durch Untersuchung der Eigenschwingungen eines Masse-Feder-Systems ermittelt, bei mittleren Frequenzen durch Untersuchung des Resonanzverhaltens eingespannter Stäbe und bei höheren Frequenzen aus der Resonanzverstimmung eines magnetostriktiven Stabes; bei höheren Ultraschallfrequenzen wurde der Kompressionsmodul mit einer Impulsdurchstrahlungsmethode bestimmt. Die einzelnen Frequenzmeßbereiche schließen jedoch nicht immer gut aneinander an, die entsprechenden Lücken werden teilweise durch großzügige Extrapolationen überbrückt; für größere Dämpfungen streuen die Meßwerte überdies zum Teil erheblich.

Genauere Messungen des Torsionsmoduls Hochpolymerer, allerdings nur im Frequenzbereich 0,1 ... 10 Hz, wurden etwa in der gleichen Zeit von K. Wolf und Schmieder (78, 63) veröffentlicht; sie verwenden eine Torsionspendelmethode und können durch Variation der Meßtemperatur in einem großen Bereich detaillierte Aussagen über vorhandene Relaxationsprozesse machen, wegen des kleinen Frequenzbereiches ist eine quantitative Diskussion der einzelnen Prozesse bei konstanter Temperatur jedoch sehr schwierig.

Im Laufe des vergangenen Jahres wurden von Ferry und Fitzgerald Messungen des komplexen Schubmoduls im Frequenzbereich 25 ... 5000 Hz nach einer „Übertragermethode" (18) mitgeteilt. Die Meßgenauigkeit ist außerordentlich hoch, selbst für sehr große Werte des Imaginärteils G'' des komplexen Schubmoduls (in günstigen Fällen $\pm 2\%$ der Meßgrößen); allerdings ist die Methode auf sehr weiche Materialien beschränkt und arbeitet mit einer (wenn auch geringen) Vorspannung*).

In der vorliegenden Arbeit nun werden zwei Meßmethoden beschrieben, die die Ermittlung des komplexen Elastizitätsmoduls eingefrorener und gummielastischer Substanzen im Frequenzbereich 1 ... 10000 Hz und im Temperaturbereich 0 ... 230° C gestatten: für kleine Dämpfungen bzw. tiefere Frequenzen durch die Untersuchung von Biegeresonanzen einseitig eingespannter Stäbe, für größere Dämpfungen bzw. höhere Frequenzen durch die Untersuchung fortschreitender Biegewellen. Die bekannten

*) Die elastischen Eigenschaften eines Prüfkörpers sind bekanntlich im gummielastischen Zustand von seiner Vorspannung sehr abhängig (s. z. B. (43)).

elementaren Beziehungen für Biegewellen längs dünner Stäbe werden für den Fall sehr großer Dämpfungen erweitert (Abschn. II).

Für vier hochpolymere Kunststoffe werden die mit den angegebenen Methoden gewonnenen Werte von E', η bzw. E'', J' und J'' in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur mitgeteilt. Die Substanzen — Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polymethacrylsäuremethylester und ein Polyester — wurden zur Beseitigung innerer Spannungen getempert; ihre Übergangstemperaturen lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit der Längenausdehnung von Stäben bestimmen (Abschn. III). Nach einem von Ferry (13) angegebenen Verfahren werden aus den Meßkurven für E', E'', J' und J'' „reduzierte" Kurven ermittelt, deren Frequenzbereich sich maximal über 13 Zehnerpotenzen erstreckt. Alle Materialien zeigen im gummielastischen Bereich breite Relaxationsgebiete, für deren Beschreibung die einfachen, für einen einzelnen Relaxationsprozeß geltenden Beziehungen (siehe Abb. 4) nicht ausreichen. Auf Grund aller bisherigen Untersuchungen von Relaxationserscheinungen muß vielmehr angenommen werden, daß in einer realen Substanz viele in ihren Zeitkonstanten voneinander abweichende Bewegungsmechanismen vorliegen. Ganz allgemein berücksichtigt man diese Annahme durch Einführung von Zeitkonstanten-Verteilungsfunktionen in die einfachen Beziehungen. Man schreibt dann:

$$E^*(\omega) = E_\infty - \int_0^\infty \frac{G(\tau)\,d\tau}{1 + i\omega\tau} \qquad [7a, b]$$

$$J^*(\omega) = J_\infty + \int_0^\infty \frac{F(\tau)\,d\tau}{1 + i\omega\tau},$$

worin $G(\tau)$ die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten und $F(\tau)$ die entsprechende Verteilungsfunktion der Retardationszeiten bedeuten. $G(\tau)\,d\tau$ z. B. gibt den Beitrag der Mechanismen im Intervall $\tau \ldots \tau + d\tau$ zur Gesamtrelaxation an. Gl. [7a] entspricht einer Parallelschaltung unendlich vieler Maxwell-Modelle, Gl. [7b] einer Reihenschaltung unendlich vieler Voigt-Kelvin-Modelle (s. Abb. 3), beide Darstellungen können also für eine phänomenologisch vollständige Beschreibung des experimentellen Sachverhalts herangezogen werden. Zur exakten Bestimmung von $G(\tau)$ und $F(\tau)$ müßten nach Gl. [7] E^* bzw. J^* im gesamten Frequenzbereich ($\omega = 0 \ldots \infty$) bekannt sein, was natürlich in allen praktischen Fällen unmöglich ist. Für begrenzte Frequenzbereiche muß man daher Näherungsannahmen über $G(\tau)$ bzw. $F(\tau)$ oder über die Ausdrücke $1/1 + i\omega\tau$ machen. Ein kürzlich von Williams und Ferry (77) veröffentlichtes Verfahren beschreitet den zweiten Weg. Nach diesem Verfahren werden für die vier untersuchten Hochpolymeren die Verteilungsfunktionen aus den reduzierten Kurven der Meßgrößen ermittelt und diskutiert (Abschn. IV).

Aus der Temperaturabhängigkeit der Verteilungsfunktionen lassen sich entsprechend den Beziehungen der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit Aussagen über die Aktivierungsenergien der relaxierenden Mechanismen machen. Diese lassen Rückschlüsse auf das molekulare Verhalten der untersuchten Hochpolymeren zu; die Ergebnisse werden mit denen anderer Autoren in guter Übereinstimmung gefunden (Abschnitt V).

II. Meßmethoden

Zur Ermittlung des komplexen Elastizitätsmoduls E^* von Hochpolymeren im eingefrorenen und im gummielastischen Zustand wurden zwei verschiedene Meßmethoden entwickelt, mit denen im Frequenzbereich 1 ... 10000 Hz der Realteil E' und der Verlustfaktor $\eta = E''/E'$ bestimmt werden können. In beiden Meßanordnungen werden Biegewellen längs dünner Stäbe untersucht.

1. *Untersuchung stehender Biegewellen (Resonanzmethode)*

a) Allgemeines

Die Methode ist auf nicht zu große Dämpfungen bzw. nicht zu hohe Frequenzen beschränkt. Ein ähnliches Verfahren wurde u. a. von Nolle (56) angegeben. In Abb. 5 ist die Anordnung schematisch dargestellt. Ein einseitig eingespannter Stab wird an seinem freien Ende elektromagnetisch mit einem Frequenzgenerator zu zeitlich sinusförmigen Biegeschwingungen erregt. Diese werden dicht unterhalb der Einspannstelle mit einem elektromagnetischen Empfangssystem abgenommen; die entsprechende „Empfangsspannung" wird verstärkt und einem Röhrenvoltmeter zur Anzeige zugeführt. Die Anordnung ist in einem Thermostaten untergebracht.

Zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften des Stabes werden die Biegereso-

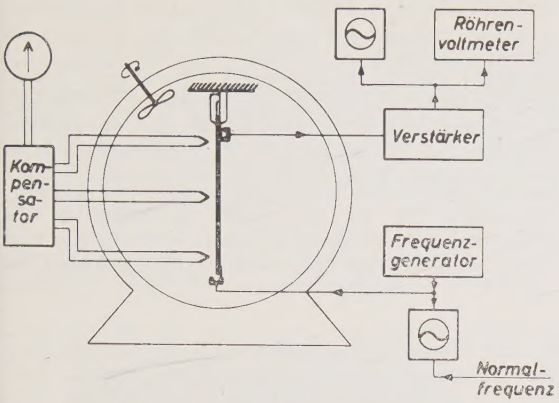


Abb. 5. Blockschema der Resonanzmethode

nanzen der verschiedenen Ordnungen benutzt. Die zugehörigen Resonanzkurven werden durch Auftragung der am Röhrenvoltmeter abgelesenen Spannungswerte über der am Generator vorgenommenen Frequenzänderung gewonnen. Aus der Resonanzfrequenz $f_{max}^{(n)}$ der n. Ordnung und der Halbwertsbreite Δf der Resonanzkurve*) können dann der Realteil E' des komplexen Elastizitätsmoduls und der Verlustfaktor η für genügend kleine Dämpfungen aus den Beziehungen

$$E'\left(f_{max}^{(n)}\right) = \left(\frac{f_{max}^{(n)}}{m_n^2}\right)^2 \cdot \left(\frac{l_{20}^2}{d_{20}} 4\pi \sqrt{3\varrho_{20}}\right)^2 \cdot K_t \quad [8]$$

$$\eta\left(f_{max}^{(n)}\right) = \Delta f / f_{max}^{(n)} \quad [9]$$

berechnet werden**). Dabei gilt für die Eigenwerte m_n:

$m_1 = 1{,}875$; $m_2 = 4{,}694$; $m_n \approx (n - 1/2)\pi (n > 2$, ganz);

weiterhin bedeuten l_{20} die Länge, d_{20} die Dicke und ϱ_{20} die Dichte des Stabes bzw. des untersuchten Materials bei Zimmertemperatur (20° C). Bei Temperaturen t [° C], die erheblich von 20° C abweichen, muß der Faktor K_t in Gleichung [8] berücksichtigt werden; es gilt:

$$K_{t < t_{\ddot{u}}} = 1 - \alpha_{l_{20}}^{(t < t_{\ddot{u}})} (t - 20)$$

bzw. [8a, b]

$$K_{t > t_{\ddot{u}}} = 1 - \left[\alpha_{l_{20}}^{(t < t_{\ddot{u}})} (t_{\ddot{u}} - 20) + \alpha_{l_{20}}^{(t > t_{\ddot{u}})} (t - t_{\ddot{u}})\right].$$

$\alpha_{l_{20}}^{(t < t_{\ddot{u}})}$ und $\alpha_{l_{20}}^{(t > t_{\ddot{u}})}$ sind die auf 20° C bezogenen linearen Ausdehnungskoeffizienten für Temperaturen unterhalb bzw. oberhalb der Übergangstemperatur $t_{\ddot{u}}$ [° C] des untersuchten Kunststoffs (s. Abschn. III, 2). Die Beziehungen [8a] und [8b] gelten nur für isotrope Körper unter der Annahme $|K_t - 1| \ll 1$, was in allen praktischen Fällen erfüllt ist.

Durch geeignete Variation der Stababmessungen können E' und η im angegebenen Frequenzbereich (1 ... 10000 Hz) durch genügend dicht liegende Meßpunkte bestimmt werden. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materialien (s. Abschnitt III, 1) wurden Stäbe mit den folgenden Abmessungen benutzt: $l_{20} = 150$ ... 250 mm, $d_{20} = 2$ und 5 mm. Die Breite (ca. 8 mm) ist im ganzen Meßbereich genügend klein gegen die Biegewellenlängen, so daß Quereigenschwingungen noch nicht auftreten*).

b) Apparative Einzelheiten

Wegen der benutzten Höchsttemperaturen dienen als Sender und Empfänger elektromagnetische Systeme mit hochwertigen Oerstit-Magneten. Als „Anker" werden am freien Stabende und in der Nähe der Einspannstelle kleine Stahlplättchen (z. B. Rasierklingenstücke) aufgeklebt; beim Sender wird wegen der zum Magnetfeld senkrechten Anordnung des Plättchens die Unsymmetrie des Feldes in der Nähe eines der beiden Pole ausgenutzt.

Bei Änderung der Meßtemperatur wird das Sendesystem entsprechend der Längenausdehnung der stabförmigen Proben mit einer Vorrichtung außerhalb des Thermostaten verschoben.

Als Frequenzgenerator stand für den Bereich 30 ... 10000 Hz ein RC-Generator mit kontinuierlicher Frequenzänderung in Verbindung mit einem 20-W-Leistungsverstärker zur Verfügung. Für die Frequenzen unterhalb 30 Hz wurde ein tieffrequenter RC-Generator mit diskontinuierlich einstellbaren Frequenzen verwendet. Daher mußte der Verlustfaktor für sehr kleine Dämpfungen, also sehr schmale Resonanzkurven, im tieffrequenten Bereich in einigen Fällen aus den Abklingzeiten des in der entsprechenden Eigenschwingung gedämpft abklingenden Stabes ermittelt werden. Die Ausklingkurve wurde hierzu mit einem logarithmischen Pegelschreiber registriert (60).

Durch Vergleich der Generatorfrequenz mit der Normalfrequenz einer Quarzuhr (1000 Hz) auf dem Bildschirm eines Kathodenstrahloszillographen wird die Frequenzabszisse bei der Aufnahme der Resonanzkurven mit großer Genauigkeit „geeicht" (60).

Auf der Empfangsseite stand ein rauscharmer aperiodischer Breitbandverstärker für Frequenzen oberhalb 20 Hz zur Verfügung; unterhalb 20 Hz wurde als Vorverstärker der Plattenverstärker eines tieffrequenten Oszillographen benutzt (untere Grenzfrequenz 0,3 Hz).

*) Δf ist als Abstand der beiden Frequenzen definiert, bei denen die Energie halb so groß wie im Resonanzmaximum ist (s. z. B. (60)).

**) s. Diss. d. Verf.

*) Für sehr „weiche" Materialien wurden in einigen Fällen stabförmige Proben an beiden Enden (vorspannungsfrei) eingespannt. Der Sender wird dicht an der unteren Einspannstelle genau so wie der Empfänger angeordnet. Prinzipielle Unterschiede gegenüber der beschriebenen Methode des einseitig freien Stabes bestehen nicht, es entfällt jedoch der kleinste Eigenwert m_1 (s. z. B. (36)).

Parallel zum Anzeigegerät wird die verstärkte Empfangsspannung einem Oszillographen zur Überwachung des zeitlichen Verlaufs der Schwingungen und zum schnellen Auffinden der Resonanzfrequenzen zugeführt.

Für die Veränderung der Meßtemperatur standen Thermostaten für den Bereich 4 ... 230° C zur Verfügung. Zur Erzielung einer möglichst gleichmäßigen Temperaturverteilung wurde die Luft mit einem Propeller umgewälzt. Die Meßtemperatur längs der stabförmigen Proben wurde mit mehreren Cu-Fe-Thermoelementen ermittelt, die in Differenz gegen die Temperatur eines mit einem Stabthermometer kontrollierten Wasserbades geschaltet waren. Bei geeigneter Wahl von Anstellwinkel und Drehzahl des Propellers betrug die maximale Temperaturschwankung in einem Versuchsstreifen bis ca. 140° C nicht mehr als $\pm 0{,}1$° C, oberhalb stieg sie bis ca. 220° C auf $\pm 0{,}5$° C an.

c) Grenzen der Resonanzmethode und der elementaren Auswertung. Fehlerabschätzung

Bei Materialien mit sehr kleiner innerer Dämpfung ist die einwandfreie Bestimmung des zugehörigen Verlustfaktors mit der beschriebenen Resonanzmethode durch die äußere Randdämpfung, die von der Reibung des Stabes an der Einspannstelle herrührt, begrenzt*). Die Randdämpfung entspricht nach Messungen mit einem (sehr schwach gedämpften) Metallstab im ganzen Frequenzbereich dem Verlustfaktor $\eta_a \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Bei den untersuchten Kunststoffen war im allgemeinen $\eta < 10^{-2}$, so daß die Randdämpfung in guter Näherung unberücksichtigt bleiben konnte.

Bei großen Dämpfungen bzw. hohen Ordnungen der Eigenschwingungen versagt die Methode, weil sich stehende Wellen nicht mehr ausbilden können; überdies verlieren bei großen Dämpfungen die elementaren Beziehungen [8] und [9], bei deren Herleitung η^2 gegen 1 vernächlassigt wurde, ihre Gültigkeit. Daher wurde das Biegeresonanzverhalten dünner Stäbe für beliebig große Dämpfungen vom Verfasser theoretisch behandelt**).

Bezeichnet man den nach Gl. [9] näherungsweise aus den experimentellen Werten Δf und $f^{(n)}_{max}$ berechneten Verlustfaktor mit η_N, so ergibt die genaue Rechnung für den wahren Verlustfaktor η:

$$\eta = \eta_N \frac{1 - \eta_N^2/16}{1 - 3\,\eta_N^2/8 + \eta_N^4/256} \cdot Q^{(n)}(\eta_N). \quad [10]$$

Darin ist $Q^{(n)}(\eta_N)$ eine Funktion, deren Wert praktisch bei allen auswertbaren Resonanzkurven (s. u.) beliebiger Ordnung nahe gleich 1 ist; nur bei Resonanzen in der 2. Ordnung wird der Einfluß von $Q^{(n)}(\eta_N)$ bei großen Dämpfungen merklich. In Abb. 6 ist η als Funktion von η_N entsprechend Gleichung [10] dargestellt. Durch Punkte auf der Kurve sind außerdem für die verschiedenen Ordnungen die Grenzen gekennzeichnet, für die die Energie im Resonanzmaximum gerade doppelt so groß ist wie die Energie im nach höheren Frequenzen benachbarten Minimum der Frequenzkurve, für die also gerade die Definition der relativen Halbwertsbreite nach Gl. [9] ihren Sinn verliert. Die Abbildung zeigt, daß erwartungsgemäß für $\eta_N \gtrsim 0{,}7$ die Anwendung von Gl. [9] zu beträcht-

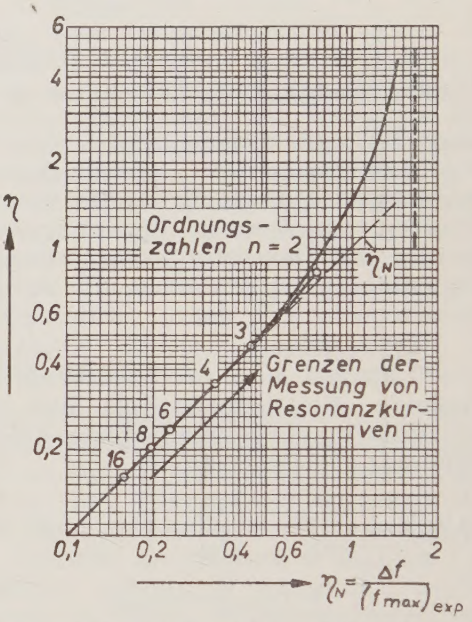


Abb. 6. η als Funktion von $\eta_N = \Delta f/(f_{max})_{exp}$; Grenzen der Messung von Resonanzkurven in verschiedenen Eigenschwingungsordnungen

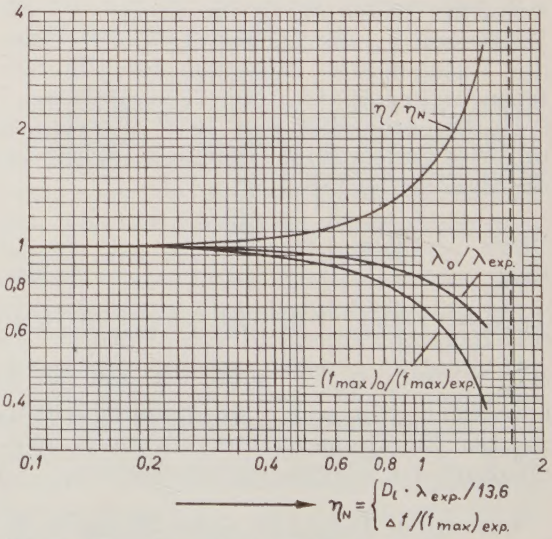


Abb. 7. „Korrekturen" der Meßgrößen $(f_{max})_{exp}$ und λ_{exp} in Abhängigkeit von $\eta_N = \Delta f/(f_{max})_{exp}$ bzw. $\eta_N = D_l\,\lambda_{exp}/13{,}6$; η/η_N als Funktion von η_N

*) Die ebenfalls auftretende Strahlungsdämpfung des schwingenden Stabes kann hier gegen die Randdämpfung vernachlässigt werden.

**) s. Diss. d. Verf.

lichen Fehlern führt; an der Stelle $\eta_N = 1{,}672$ wird η nach Gl. [10] beliebig groß.

Auch Gl. [8] muß für große Dämpfungen korrigiert werden, wenn man unter E' definitionsgemäß den Realteil des komplexen Elastizitätsmoduls versteht. Bezieht man der Einfachheit halber die Korrektur auf die Resonanzfrequenzen, so wird der Zusammenhang zwischen $f_{\max)o}$, der „korrigierten" Resonanzfrequenz, und $(f_{\max})_{exp}$, der experimentellen Resonanzfrequenz, gegeben durch die Beziehung

$$(f_{\max})_o = (f_{\max})_{exp} \cdot \frac{\sqrt{1 - 3\,\eta_N^2/8 + \eta_N^4/256}}{(1 + \eta_N^2/16)^2}. \quad [11]$$

Der Quotient $(f_{\max})_o/(f_{\max})_{exp}$ ist in Abb. 7 über η_N aufgetragen; für $\eta_N = 1{,}672$ strebt er gegen beliebig kleine Werte. Der ebenfalls dargestellte Verlauf von η/η_N folgt aus Gl. [10] für $Q^{(n)}(\eta_N) = 1$.

Bei den im Abschnitt III mitgeteilten Meßergebnissen wurden die berechneten Korrekturen für große Dämpfungen berücksichtigt.

Die Fehlergrenzen der (korrigierten) Größen E' und η können naturgemäß nur aus der Streuung der Meßwerte abgeschätzt werden; danach ergab sich für E' im Mittel etwa $\pm$ 3 %, in ungünstigen Fällen $\pm$ 10 % und für η im Mittel etwa $\pm$5 %, in ungünstigen Fällen $\pm$15 % der Meßgrößen.

2. Untersuchung fortschreitender Biegewellen

a) Allgemeines

Für große Dämpfungen bzw. höhere Frequenzen versagt die Resonanzmethode (s. Abb. 6). Das angemessene Verfahren ist dann die Untersuchung fortschreitender Wellen. Abb. 8 zeigt die schematische Darstellung der Meßanordnung. Eine stabförmige Probe ist am oberen Ende fest eingespannt; am unteren Ende ist ein piezoelektrischer Biegeschwinger als Abnahmesystem befestigt. Ein elektrodynamisches Sendesystem, das durch Motorantrieb am Stab entlanggeführt werden kann, erregt eine längs des Stabes fortschreitende Biegewelle, deren Amplitude am unteren Stabende gemessen wird. Die der Dämpfung und dem Abstand Sender—Empfänger entsprechende Empfangsspannung wird verstärkt und einem logarithmischen Pegelschreiber zur Anzeige zugeführt. Bei gleichmäßiger Annäherung des Senders an den Empfänger nimmt die Empfangsspannung exponentiell zu, wenn der Strom und die Frequenz am Sender konstant gehalten werden und wenn die am Empfänger reflektierte rücklaufende Welle am Orte des Senders genügend stark abgeklungen ist. Der exponentiellen Zunahme der Empfangsspannung entspricht auf dem Registrierstreifen des Pegelschreibers eine geneigte Gerade; aus der Neigung kann bei Kenntnis des Sender- und Registrierstreifenvorschubs die Dämpfung der Biegewelle je Längeneinheit D [dB/cm] ermittelt werden.

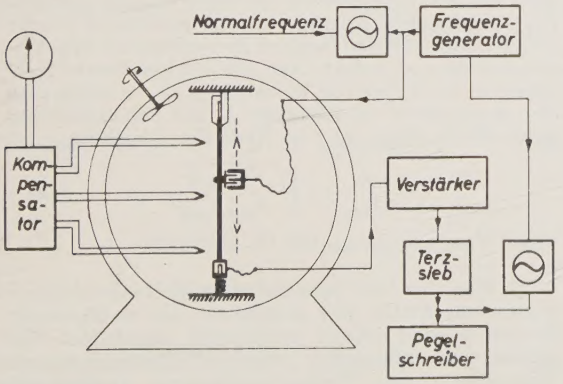


Abb. 8. Untersuchung fortschreitender Wellen (schematisch)

Zur Bestimmung der Biegewellenlänge wird die Empfangsspannung an die vertikalen Ablenkplatten eines Oszillographen, dessen Zeitablenkung mit der Generatorspannung synchronisiert ist, gelegt. Führt man den Sender am Stabe entlang, so beobachtet man auf dem Bildschirm Phasenverschiebungen; einer Phasenverschiebung um 360° entspricht die Verschiebung des Senders um eine Biegewellenlänge λ [cm]. Praktisch werden D [dB/cm] und λ [cm] gleichzeitig ermittelt. Aus beiden können dann der Realteil E' des komplexen Elastizitätsmoduls und der Verlustfaktor η für nicht allzu große Dämpfungen aus den elementaren Beziehungen*)

$$E'(f) = \frac{3}{\pi^2}(f \cdot \lambda^2)^2 \cdot \frac{\varrho_{20}}{d_{20}^2} \cdot M_t \quad [12]$$

$$\eta(f) = \frac{D\,[\mathrm{dB/cm}] \cdot \lambda\,[\mathrm{cm}]}{13{,}6} \quad [13]$$

berechnet werden. Dabei bedeuten ϱ_{20} die Dichte des Stabmaterials und d_{20} die Dicke des Stabes bei Zimmertemperatur (20° C); f ist die Meßfrequenz. Bei größerer Abweichung der Meßtemperatur von 20° C muß der Faktor M_t in Gleichung [12] berücksichtigt werden; es gilt:

$$M_{t<t_{\ddot{u}}} = 1 - 5\,\alpha_{l_{20}}^{(t<t_{\ddot{u}})}\,(t - 20)$$

bzw. [12a, b]

$$M_{t>t_{\ddot{u}}} = 1 - 5\left[\alpha_{l_{20}}^{(t<t_{\ddot{u}})}\,(t_{\ddot{u}} - 20) + \alpha_{l_{20}}^{(t>t_{\ddot{u}})}\,(t - t_{\ddot{u}})\right].$$

Gl. [12a] und Gl. [12b] gelten unter der

*) s. Diss. d. Verf.

gleichen Voraussetzung wie die analogen Beziehungen [8a] und [8b].

Zur Temperaturerzeugung und -messung wurden dieselben Einrichtungen wie bei der Resonanzmethode benutzt (s. Abschnitt II, 1).

Das Verfahren erlaubt die Bestimmung von E' und η für nicht zu kleine Dämpfungen im Bereich 100 ... 10000 Hz; der Anschluß an die Resonanzmethode ist durch ein genügend breites Überlappungsgebiet im Bereich mittlerer Dämpfungen gewährleistet. In der vorliegenden Arbeit wurden Stäbe mit $d_{20} = 2$ und 5 mm, einer Länge von ca. 300 mm und einer Breite von ca. 8 mm benutzt.

b) Apparative Einzelheiten

Die Gesamtansicht des mechanischen Teils der Apparatur zeigt Abb. 9.

Den verwendeten Höchsttemperaturen entsprechend wird für das elektrodynamische Sendesystem ein Topfmagnet aus hochwertigem Oerstit-Material benutzt. Zur Zentrierung und Halterung des aus Dural gefertigten Spulenkörpers dienen dünne Stahldrähte. Für die Schwingspule und für sämtliche Zuleitungen im Thermostaten werden silikonisolierte Kupferdrähte verwendet. Um eine gleichmäßige Anregung längs der stabförmigen Probe zu gewährleisten, wird diese zwischen zwei federnd gelagerten Rollen geführt. Der mittlere Abstand der beiden Rollen kann für Stäbe verschiedener Dicke im Bereich 0 ... 6 mm mit einer Stellschraube geändert werden. Das Sendesystem ist in einem Support untergebracht, der von einem Synchronmotor über Zahnradpaare und Spindeln mit einer Geschwindigkeit von 5,9 mm/sec an der streifenförmigen Probe entlang geführt wird.

Auf der Sendeseite werden dieselben Geräte verwendet wie bei der Resonanzmethode; auch die Kontrolle der Meßfrequenz erfolgt in der dort angegebenen Weise.

Das piezoelektrische Empfangssystem (Abb. 10) enthält als Biegeschwinger eine Quarzdoppelplatte

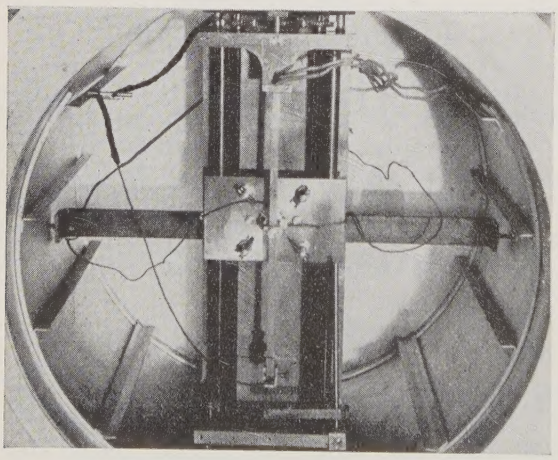


Abb. 9. „Mechanischer" Teil der Methode der Untersuchung fortschreitender Biegewellen

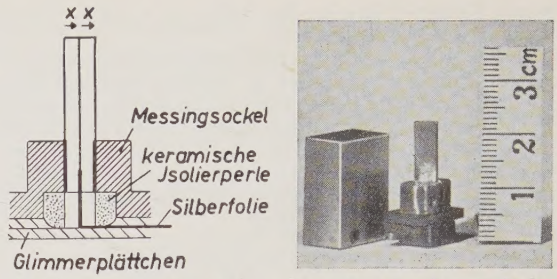


Abb. 10. Biegeschwinger, schematisch und natürliche Ansicht (ohne Abschirmgehäuse)

(Gesamtabmessungen: $1 \times 5 \times 15$ mm) mit der Grundeigenschwingung bei 5200 Hz. Die Verwendung eines Quarzkristalls als piezoelektrisches Material ist wiederum durch die teilweise hohen Meßtemperaturen bedingt. Ein ähnliches System wurde von Oberst (59) angegeben. Um Vorspannungen in den stabförmigen Proben durch das Gewicht des Empfängers (etwa 9 g) zu vermeiden, ruht das Gehäuse auf einer weichen Spiralfeder (s. Abb. 9).

Zwischen Biegeschwinger und Breitbandverstärker (s. Resonanzmethode, Abschn. II, 1) wurde zur besseren Anpassung des hochohmigen kapazitiven Empfangssystems ein Impedanzwandler (Eingangsscheinwiderstand etwa 200 MΩ, Ausgangsscheinwiderstand 5 kΩ) eingesetzt. Für die Aussiebung störender Frequenzen standen 3 Terzsiebe mit überlappenden $^1/_3$-Oktavbereichen im Bereich 32 ... 36000 Hz zur Verfügung*).

c) Grenzen der Methode und der elementaren Auswertung. Fehlerabschätzung

Die Methode ist für kleine Dämpfungen bzw. große Biegewellenlängen (tiefe Frequenzen), d. h. immer dann, wenn sich stehende Wellen ausbilden, nicht mehr anwendbar; in dem Fall ist die Resonanzmethode das angemessene Verfahren.

Die exakte Lösung der Differentialgleichung der Biegewellen längs dünner Stäbe liefert für die elementaren Beziehungen [12] und [13] bei großen Dämpfungen Korrekturen**). Bezeichnet man den nach Gl. [13] näherungsweise aus den experimentellen Werten D [dB/cm] und λ [cm] berechneten Verlustfaktor mit η_N, so ist der Zusammenhang zwischen η_N und dem wahren Verlustfaktor η durch Gl. [10] mit $Q^{(n)}(\eta_N) = 1$ gegeben. Versteht man ferner unter E' wieder definitionsgemäß den Realteil des komplexen Elastizitätsmoduls und bringt man die entsprechende Korrektur in Gl. [12] an der Wellenlänge an, so erhält man die „korrigierte" Wellenlänge λ_0 aus der experimentellen Wellenlänge λ_{exp} an Hand der Gleichung

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_{exp}} = \sqrt{\frac{(f_{max})_0}{(f_{max})_{exp}}}, \qquad [14]$$

wobei $(f_{max})_0/(f_{max})_{exp}$ aus Gl. [11] folgt.

*) Eine der hier beschriebenen Methode ähnliche wurde von Nolle (56) angegeben; die stabförmigen Proben werden jedoch waagerecht angeordnet und müssen (vor allem bei „weichen" Materialien) zur Vermeidung des Probendurchhanges vorgespannt werden.

**) s. Diss. d. Verf.

Die Funktionen η/η_N und λ_0/λ_{exp} sind in Abhängigkeit von $\eta_N = D\,[\mathrm{d\,B/cm}] \cdot \lambda_{exp}/13{,}6$ in Abb. 7 aufgetragen. Vergleicht man Gl. [14] mit Gl. [8] und Gl. [12], so erweist sich die Korrektur von E' in beiden Fällen als gleich. Bei den in Abschnitt III mitgeteilten Meßergebnissen wurden die berechneten Korrekturen für große Dämpfungen berücksichtigt.

Für die Fehlergrenzen der (korrigierten) Größen E' und η ergeben sich etwa die gleichen Werte wie bei der Resonanzmethode.

III. Meßergebnisse

1. *Konstitution und Vorbehandlung der untersuchten Kunststoffe*

In der vorliegenden Arbeit werden die elastischen Eigenschaften von vier hochpolymeren Kunststoffen, einem Polyester, Polyvinylchlorid, Polystyrol VI und Polymethacrylsäuremethylester, mitgeteilt (s. Abschn. III, 3); Tab. 1 enthält Angaben über die mittleren Molekulargewichte und über die Monomeren der untersuchten Substanzen*).

Der Polyester ist ein vernetztes Polykondensationsprodukt mit etwa 25 Kettenatomen zwischen zwei Vernetzungsbrücken, die anderen drei Substanzen sind lineare Polymerisationsprodukte mit verhältnismäßig hohen mittleren Polymerisationsgraden. Man kann daher mit einiger Sicherheit annehmen, daß die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Stoffe (nach Gl. [1] bzw. (30)) nicht mehr vom Polymerisationsgrad abhängen.

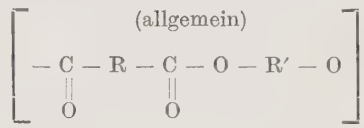
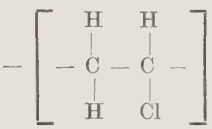
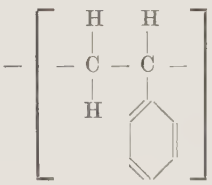
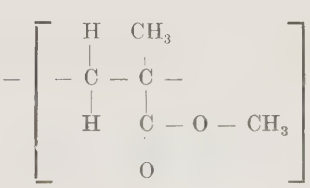
Für die Kettenmoleküle der drei Polymerisationsprodukte ergibt sich wegen der Valenzwinkel der in den Ketten liegenden C-Atome eine Zick-Zack-Form; die Bindungsenergien der Hauptvalenzen liegen zwischen 70 und 80 kcal/Mol. Die mittlere Länge der monomeren Einheit beträgt etwa 2,52 Å, der Abstand zwischen benachbarten Ketten etwa 4 bis 5 Å (68).

Die Kunststoffe, die für die Untersuchungen zur Verfügung standen, lagen in Platten von ca. 2 und 5 mm Dicke vor. Durch die Art der Fertigung bzw. Formung sind solche Platten durchweg anisotrop (51). Der Nachweis gelingt am einfachsten bei durchsichtigen oder nur wenig lichtabsorbierenden Stoffen durch die Beobachtung der mit Kristallbereichen niederer Symmetrie verbundenen Doppelbrechung. Bis auf das Polyvinylchlorid waren die vorliegenden Kunststoffe praktisch durchsichtig und konnten in einem einfachen Polarisator-Analysator-System untersucht werden. Die optische Anordnung entspricht den in der Glasindustrie verwendeten handelsüblichen Apparaten

*) Die Proben wurden freundlicherweise von Herrn Dr. K. Wolf (Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen) und von der Firma Röhm & Haas G.m.b.H. Darmstadt, zur Verfügung gestellt; die in Tab. 1 mitgeteilten mittleren Molekulargewichte wurden von den Herstellerfirmen angegeben. Im Falle des Polyesters war die Konstitution nicht genau bekannt; daher wurde in Tab. 1 nur der allgemeine Typ eines Polyesters angegeben.

Tabelle 1

Molekulargewichte und Konstitution der untersuchten hochpolymeren Kunststoffe

Kunststoff	Mittleres Molekulargewicht	Monomerer Rest: Molekulargewicht	Monomerer Rest: Strukturformel
Polyester	—	—	
Polyvinylchlorid	35 000 (unfraktioniert)	62,5	
Polystyrol VI	150 000	104	
Polymethacrylsäuremethylester	6 000 000	100	

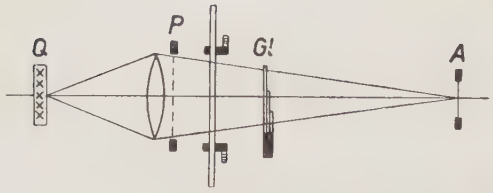


Abb. 11. Spannungsoptische Untersuchung von Kunststoffstäben

zur Untersuchung der in Gläsern auftretenden inneren Spannungen (Abb. 11).

Die ausgedehnte Lichtquelle Q wird auf den Analysator A abgebildet, zwischen beiden befindet sich der Polarisator P mit senkrecht zu A orientierter Polarisationsebene (gekreuzte Polarisatoren). In den Strahlengang werden zwischen P und A die zu untersuchenden Proben gebracht: aus den Kunststoffplatten geschnittene Stäbe mit den in Abschnitt II angegebenen Abmessungen. Bei völlig isotroper Probe bleibt der Bildausschnitt im Analysator dunkel, unabhängig von der Winkelstellung der Probe zu den Polarisationsebenen von P und A. Liegen in der Probe innere Spannungen vor, so gibt es nur zwei um 90° verschiedene Winkelstellungen, für die keine Aufhellung im Bildausschnitt eintritt; es sind die Stellungen, in denen das Licht in Richtung einer „optischen Achse" einfällt. Unter 45° hierzu ergibt sich je nach Stärke der Doppelbrechung maximale Aufhellung. Durch Vergleich mit der in einem Glimmerkeil *Gl* auftretenden Drehung der Polarisationsebene läßt sich die Stärke der Doppelbrechung abschätzen.

Zur Beseitigung der inneren Spannungen wurden die streifenförmigen Proben getempert, d. h. in speziell hierfür angefertigten Formkästchen auf Temperaturen oberhalb der näherungsweise aus der Literatur bekannten Übergangstemperaturen erwärmt und dann über mehrere Stunden möglichst gleichmäßig wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt. Eine entsprechende „Temper"-Kurve zeigt Abb. 12. Vor und nach der Temperung wurden die Proben in der Polarisator-Analysator-Anordnung untersucht (Abb. 13). Durch geeignete Temperung konnten bei den durchsichtigen Kunststoffen die inneren Spannungen völlig beseitigt werden*). Beim Polyvinylchlorid wurde aus der Schrumpfung der Proben nach der Temperung auf die Beseitigung der inneren Spannungen geschlossen (51). In jedem Fall erweist sich die Temperung von streifenförmigen Proben, die parallel zur Streckrichtung der Kettenmoleküle aus den Platten geschnitten wurden, als am günstigsten; denn hier ist die Aufhebung der Anisotropie im wesentlichen nur mit einer Verkürzung der Streifen verbunden, während für alle anderen Schnittrichtungen mehr oder weniger starke Verwerfungen nach dem Tempern beobachtet werden.

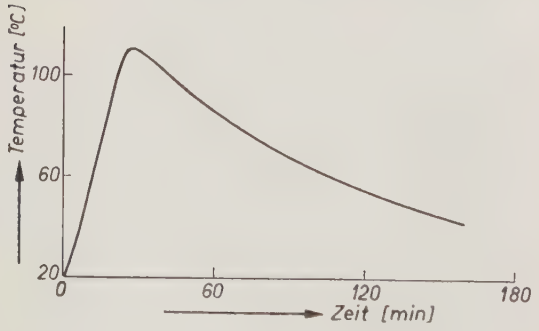


Abb. 12. „Temper"-Kurve für eine Polystyrol-Probe

*) Ähnliche Ergebnisse erzielte Jenckel (33) beim Tempern von Styroflex-Folien.

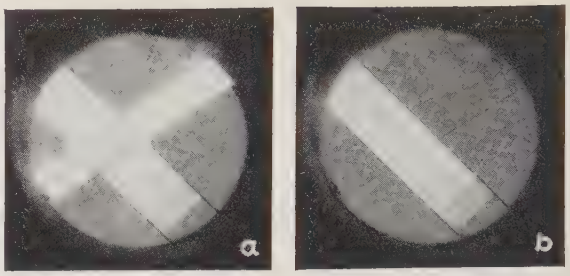


Abb. 13. Polystyrol-Probe, nach Abb. 12 getempert zwischen gekreuzten Polarisatoren, a) vor und b) nach der Temperung

2. *Ermittlung der Übergangstemperaturen aus der Temperaturabhängigkeit der Längenausdehnung*

Bei höheren Temperaturen muß nach den Beziehungen [8a, b] und [12a, b] (siehe Abschn. II) für die Bestimmung des Realteils E' des Elastizitätsmoduls der Längenausdehnungskoeffizient α_l der untersuchten Substanzen bekannt sein. Obwohl die sich dabei ergebenden Korrekturen als klein angesehen werden können, wird die Bestimmung von α_l als Funktion der Temperatur wegen der daraus folgenden Übergangstemperaturen der untersuchten Kunststoffe (entsprechend Abb. 2) nahegelegt.

Abb. 14. Anordnung zur Ermittlung der Längenausdehnung streifenförmiger Proben in Abhängigkeit von der Temperatur (schematisch)

Die verhältnismäßig sehr einfache Versuchsanordnung zeigt schematisch Abb. 14.

Die streifenförmige Probe (5×8×300 mm) wird am oberen Ende fest eingespannt; am unteren Ende ist eine kleine Nadel befestigt. Ihr gegenüber ist, längs Gleitstangen verschiebbar, ein Teller angeordnet. Nadel und Teller schließen bei Berührung einen Stromkreis, in dem zur Anzeige eine kleine Glühlampe verwendet wird. Die gesamte Anordnung befindet sich in einem regelbaren Heizschrank (nähere Beschreibung s. Abschn. II, 1b). Die Verschiebung des Tellers, die der Längenausdehnung der Probe bei Temperaturänderungen entspricht, wird mit einem Drahtzug auf die Drehung einer großen Scheibe zurückgeführt. Um Vorspannungen in der Probe zu vermeiden, wird der Teller immer nur kurzzeitig an die Nadel herangeführt, wenn der Temperaturausgleich in der Probe abgeschlossen ist.

Die mit der Anordnung ermittelte Temperaturabhängigkeit der relativen Längenänderung $\Delta l/l_{20}$ ($\Delta l = l_t - l_{20}$, bezogen auf die Länge l_{20} bei 20° C) der zur Verfügung stehenden vier hochpolymeren Kunststoffe zeigt Abb. 15; die durch die Ausdehnung des Drahtzuges bedingten Korrekturen sind dabei bereits berücksichtigt. Aus der Streuung der Meßwerte ergibt sich ein mittlerer Fehler von etwa ± 2 %*).

Die in Abb. 15 dargestellten Kurven sind im glasig-amorphen und im gummielastischen Bereich der untersuchten Hochpolymeren praktisch geradlinig. Die Übergangsbereiche sind durch „verschmierte" Knicke gekennzeichnet. Die in der Abbildung angegebenen Übergangstemperaturen wurden aus den durch Verlängerung der geradlinigen Äste gewonnenen Schnittpunkten ermittelt. Für den beim Polymethacrylsäuremethylester bei etwa 67° C auftretenden schwächeren Knick in der Längenausdehnungskurve steht eine endgültige Deutung noch aus.

In Tab. 2 sind für die vier Kunststoffe die Dichte (bei 20° C) ϱ_{20}, die Übergangstemperatur $t_{ü}$ und der lineare Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{l\,20} = (1/l_{20}) \cdot (\Delta l/\Delta T)$ für $t = 20°$ C bzw. $t > t_{ü}$ zusammengestellt; die Dichte wurde durch Wägung geeignet bestimmter Volumina ermittelt. Zum Vergleich wurden für die Dichte und die Übergangstemperatur Daten aus der Literatur herangezogen; Ausdehnungsmessungen liegen nur für wenige Stoffe vereinzelt vor**). Für die Dichte ist die Übereinstimmung mit den Werten der vorliegenden Arbeit sehr gut, für die Übergangstemperatur durchaus befriedigend, wenn man in Betracht zieht, daß die Werte in älteren Arbeiten untereinander zum Teil wesentlich mehr streuen (s. etwa die Zusammenstellung in (35)).

*) Zur Ermittlung systematischer Fehler wurde für eine Probe des Polymethacrylsäuremethylesters die Messung in einem Dilatometer der Phys.-Techn. Bundesanstalt wiederholt; die Abweichungen lagen innerhalb der Fehlergrenzen beider Apparaturen.

**) Aus den Messungen von Fox und Flory (21) erhält man unter der Annahme der Isotropie ($\alpha_v = 3\alpha_l$) die Werte α_{l20} ($t = 20°$ C) = 0,882 · 10^{-4} [1/° C] und α_{l20} ($t > t_{ü}$) = 1,94 · 10^{-4} [1/° C] in leidlicher Übereinstimmung mit den Werten der vorliegenden Arbeit (s. Tab. 2).

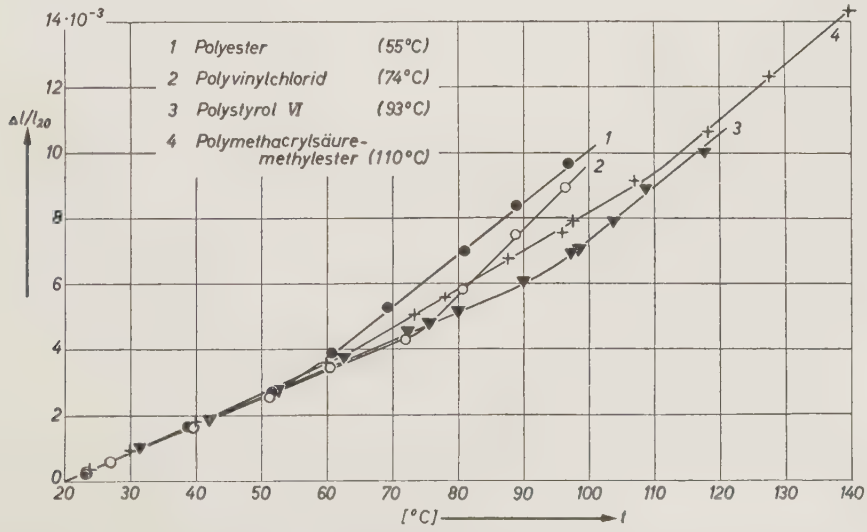


Abb. 15. Relative Längenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene hochpolymere Kunststoffe

Tabelle 2

Zusammenstellung von ϱ_{20}, $t_{\ddot{u}}$, α_{l20} ($t = 20°$ C) und α_{l20} ($t > t_{\ddot{u}}$) für vier hochpolymere Kunststoffe*); Vergleichswerte aus der Literatur: a) Wiley (76), b) Würstlin (81), c) Ueberreiter und Kanig (73), d) Bischoff, Catsiff und Tobolsky (3)

Kunststoff	Werte der vorliegenden Arbeit				Vergleichswerte	
	ϱ_{20} [g/cm³]	$t_{\ddot{u}}$ [° C]	α_{l20} ($t = 20°$ C) [10^{-4} 1/° C]	α_{l20} ($t > t_{\ddot{u}}$) [10^{-4} 1/° C]	ϱ_{20} [g/cm³]	$t_{\ddot{u}}$ [° C]
Polyester	1,219	55	0,83	1,59	—	—
Polyvinylchlorid	1,408	74	0,835	1,96	1,406 a)	75 b)
Polystyrol VI	1,069	93	0,87	1,54	1,059 a)	95 c)
Polymethacrylsäuremethylester	1,188	110	0,91	1,72	1,19 a)	105 d)

*) Nach Abb. 15 gilt α_{l20} ($t = 20°$ C) $\equiv \alpha_{l20}$ ($t < t_{\ddot{u}}$) für alle Kunststoffe mit Ausnahme des Polymethacrylsäuremethylesters; der für diesen im Bereich 67° C $< t < t_{\ddot{u}}$ ermittelte Ausdehnungskoeffizient ist $\alpha_{l20} = 1{,}17 \cdot 10^{-4}$ [1/° C].

3. *Frequenz- und Temperaturverhalten der elastischen Eigenschaften*

Mit den im Abschnitt II beschriebenen Meßmethoden wurden der Realteil E' des komplexen Elastizitätsmoduls, im folgenden kurz als E-Modul E bezeichnet, und der Verlustfaktor $\eta = E''/E'$ für die zur Verfügung stehenden vier hochpolymeren Kunststoffe im angegebenen Frequenz- und Temperaturbereich ermittelt. Dabei konnten die Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur bis in den hochelastischen Bereich (s. Abschn. I, 1) hinein durchgeführt werden; nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden innerhalb der Fehlergrenzen keine Abweichungen der gemessenen E-Moduln und Verlustfaktoren von den vor dem Aufheizen ermittelten Werten festgestellt.

Die Abb. 16 bis 23 zeigen für die vier Hochpolymeren gemessene Kurvenscharen des E-Moduls und des Verlustfaktors in Abhängigkeit von der Frequenz mit der Meßtemperatur als Parameter; die eingetragenen Meßpunkte sind nach den Kurven der Abb. 6 bzw. 7 für hohe Werte des Verlustfaktors korrigiert, die Ausdehnungskorrekturen nach den Beziehungen [8a, b] bzw. [12a, b] wurden ebenfalls berücksichtigt.

Für alle Kunststoffe beobachtet man oberhalb der aus Tab. 2 folgenden Übergangstemperaturen, also im gummielastischen Bereich, erwartungsgemäß breite Relaxationsgebiete, in denen der Verlustfaktor maximale Werte annimmt und der E-Modul ein mehr oder weniger ausgeprägtes Dispersionsverhalten zeigt*). Mit wachsender Temperatur verschieben sich die Relaxationsgebiete nach höheren Frequenzen, die Zeitkonstanten der entsprechenden Bewegungsmechanismen nehmen also ab. Unterhalb der Übergangstemperaturen, im eingefrorenen Bereich, sind im allgemeinen der Verlustfaktor und der E-Modul wenig von der Frequenz abhängig; den hohen Werten des E-Moduls ($> 10^{10}$ dyn/cm²) entsprechen verhältnismäßig kleine Werte des Verlustfaktors. Bei einigen Materialien treten überdies im eingefrorenen Bereich (meist schwache) Nebenrelaxationsgebiete auf.

Für eine eingehendere Beschreibung des elastischen Verhaltens der untersuchten Hochpolymeren sollen die Abb. 24 bis 27 mit herangezogen werden. Sie zeigen den E-Modul (gestrichelte Kurven) und den Verlustfaktor (ausgezogene Kurven) in Abhängigkeit von der Temperatur für vier verschiedene Frequenzen (5, 50, 500, 5000 Hz)*); die entsprechenden Kurven wurden bei den genannten Frequenzen den Kurvenscharen der Abb. 16 bis 23 entnommen.

Der Polyester (Abb. 16, 17 und 24) zeigt im gummielastischen Bereich ein nahezu symmetrisches Relaxationsverhalten, eine Folge der vorgegebenen regelmäßigen Vernetzung (39). Mit der Temperatur verlagert sich das Dispersionsgebiet nur verhältnismäßig langsam nach höheren Frequenzen (Abb. 16 und 17); der Absolutwert des Verlustfaktormaximums wird dabei etwas kleiner bei gleichzeitiger Verbreiterung des Absorptionsgebietes, was eine zunehmende „Verschmierung" der Relaxationsmechanismen andeutet. Bei hohen Temperaturen zeigt der E-Modul das typische Verhalten der Entropieelastizität (s. Abschnitt IV, 1): er nimmt (bei tiefen Frequenzen) mit wachsender Temperatur wieder zu (Abb. 17). Im eingefrorenen Bereich deutet der schwache Anstieg des Verlustfaktors bei hohen Frequenzen (Abb. 16) bzw. tiefen Temperaturen (Abb. 24) auf ein Nebenmaximum hin, das jedoch außerhalb des hier diskutierten Meßbereiches liegt.

*) Zum Vergleich wurde in die Abbildungen der E-Modul-Kurvenscharen für eine geeignete Temperatur die zugehörige Verlustfaktorkurve eingetragen.

*) Einem Vorschlag von F. H. Müller (53) folgend wurde die Abszisseneinheit entsprechend dem Ansatz der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit ($\log \omega \sim -1/T$; s. Abschn. V, 1) proportional zu $-1/T$ gewählt; zum schnelleren Verständnis wurden jedoch die Temperaturen in ° C auf der Abszissenachse gekennzeichnet.

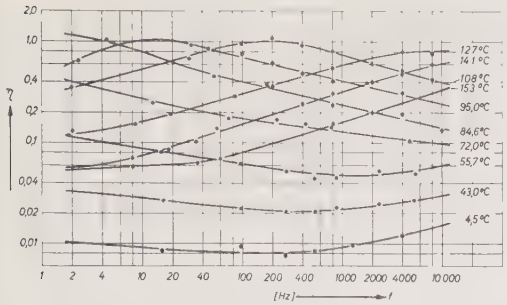


Abb. 16. Polyester. Verlustfaktor η in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen

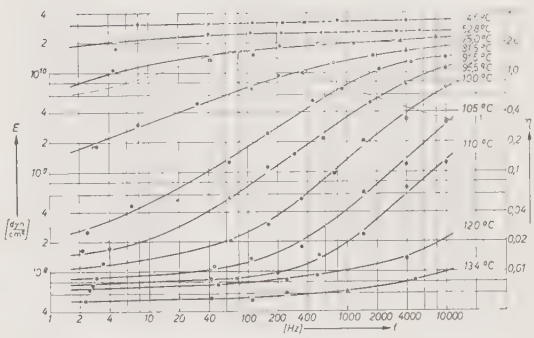


Abb. 19. Polyvinylchlorid. Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen; zum Vergleich Verlustfaktor η (f) bei 95,5° C.

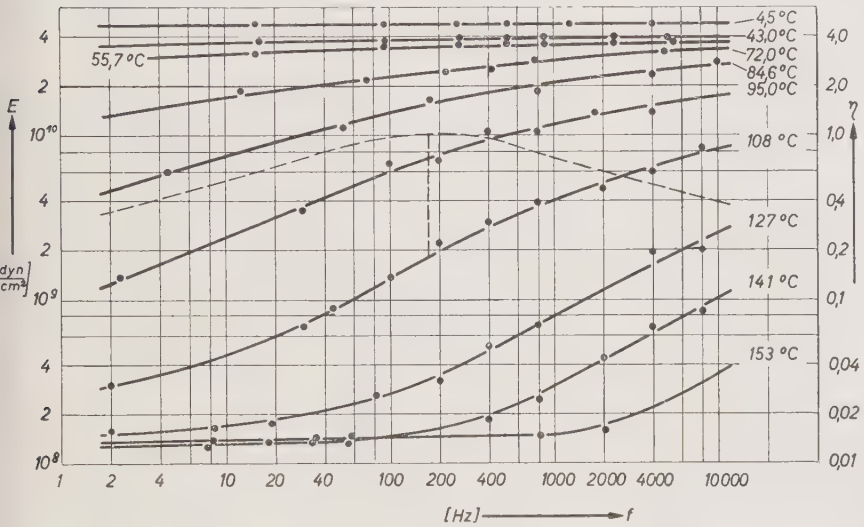


Abb. 17. Polyester. Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen; zum Vergleich Verlustfaktor η (f) bei 108° C.

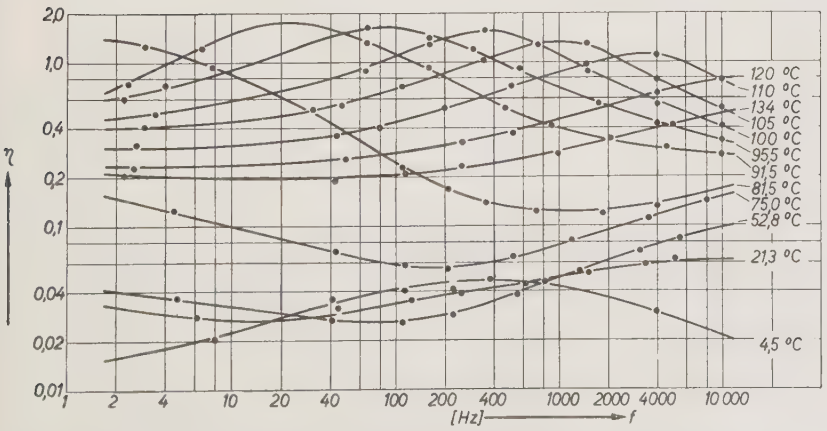


Abb. 18. Polyvinylchlorid. Verlustfaktor η in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen

Beim Polyvinylchlorid (Abb. 18, 19 und 25) beobachtet man im eingefrorenen Bereich ein ausgeprägtes Nebenmaximum des Verlustfaktors (für 4,5° C bei 360 Hz) in Übereinstimmung mit dielektrischen Untersuchungen von Fuoss (23) und mechanischen (des Torsionsmoduls) von Schmieder und K. Wolf (63). Dem Nebenmaximum entspricht im E-Modul eine schwache Dispersion (Abb. 25). Für höhere Temperaturen und höhere Frequenzen verlagert sich das Nebenrelaxationsgebiet in das im gummielastischen Bereich auftretende Hauptrelaxationsgebiet und bewirkt eine zusätzliche Verbreiterung desselben (Abbildung 25). Im Gegensatz zum Polyester beobachtet man bei Polyvinylchlorid (wie praktisch bei allen nichtvernetzten Hochpolymeren) bei hohen Temperaturen kein rein gummielastisches Verhalten: der E-Modul nimmt mit wachsender Temperatur (auch bei tiefen Frequenzen) ab, eine Folge des bei den in Frage stehenden Temperaturen bereits beginnenden plastischen Fließens (Fließtemperatur etwa 160° C (19).

Beim Polystyrol (Abb. 20, 21 und 26) zeigt der Verlustfaktor im eingefrorenen Bereich ein eigenartiges Verhalten (Abb. 20): oberhalb 43,5° C tritt bei etwa 3000 Hz ein Nebenmaximum auf, dessen Frequenzlage fast tempe-

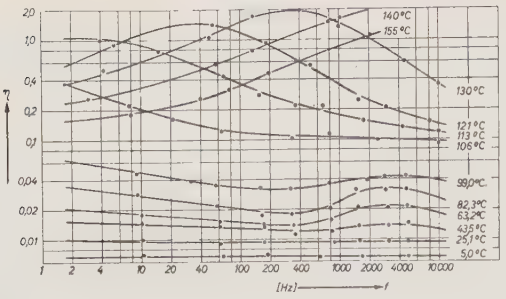


Abb. 20. Polystyrol VI. Verlustfaktor η in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen

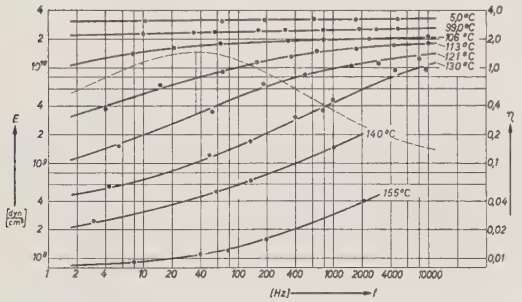


Abb. 21. Polystyrol VI. Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen; zum Vergleich Verlustfaktor η bei 121° C.

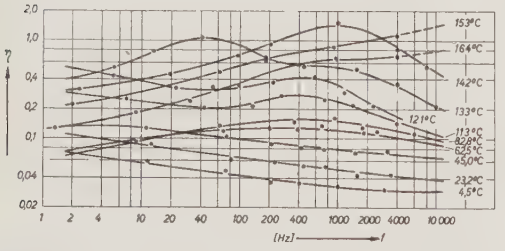


Abb. 22. Polymethacrylsäuremethylester. Verlustfaktor η in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen

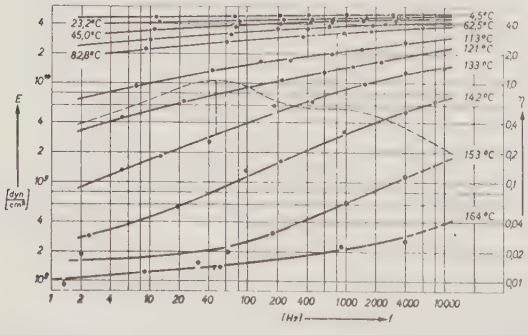


Abb. 23. Polymethacrylsäuremethylester. Elastizitätsmodul E in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen; zum Vergleich Verlustfaktor $\eta\,(f)$ bei 133° C.

raturunabhängig ist. In der Literatur liegen bisher in diesem Frequenz- und Temperaturbereich keine Messungen vor, die zum Vergleich herangezogen werden könnten*). Bei sehr hohen Temperaturen (140, 155° C) machen sich Fließerscheinungen bemerkbar, die vor allem bei hohen Frequenzen wegen der dort sehr großen Dämpfungen die Messung sehr erschweren (Abb. 20 und 21).

Auch beim Polymethacrylsäuremethylester (Abb. 22, 23 und 27) stören bei hohen Temperaturen (153, 164° C) beginnende Fließerscheinungen (Abb. 22 und 23). Im eingefrorenen Bereich beobachtet man wie beim Polyvinylchlorid ein Nebenmaximum des Verlustfaktors, das für 4,5° C noch bei sehr tiefen Frequenzen außerhalb des Meßbereiches liegt. Mit wachsender Temperatur verlagert es sich in den Meßbereich; trotz weiterer Temperaturerhöhungen bleibt es schließlich bei ca. 700 Hz liegen. Dem Maximum des Verlustfaktors entspricht eine beträchtliche Dispersion des E-Moduls im eingefrorenen Bereich (Abb. 27). Das Auftreten eines Nebenmaximums beim Polymethacrylsäuremethylesters ist aus der Literatur bekannt (63, 46, 29).

Zum Vergleich der verschiedenen Hochpolymeren untereinander sind in Abb. 28 für alle Stoffe der E-Modul und der Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Frequenz (5 Hz) aufgetragen; eine Zusammenstellung verschiedener Daten gibt überdies Tab. 3. Die Werte der ersten fünf Zeilen in Tab. 3 sind der Abb. 28 entnommen, die der beiden letzten Zeilen den Abb. 17, 19, 21 und 23.

Tabelle 3

Zusammenstellung elastischer Daten von vier hochpolymeren Kunststoffen

Kunststoff	Polyester	Polyvinylchlorid	Polystyrol VI	Polymethacrylsäuremethylester
$t\,(\eta_{max})$ [° C]; 5 Hz	89,5	86	116	127
η_{max}; 5 Hz	1,1	1,8	1,1	0,7
$\Delta t(\eta_{max}/2)$ [° C]; 5 Hz	23	12	19	25
η_{min} $(t < t\ddot{u})$; 5 Hz	0,01	(Nebenmax.)	0,007	(Nebenmax.)
η_{min} $(t > t\ddot{u})$; 5 Hz	0,055	Beginn des plastischen Fließens		
E_∞ [10^{10} dyn/cm²]	4,7	3,4	3,3	5,0
E_0 [10^8 dyn/cm²]	1,3	Beginn des plastischen Fließens		

*) Ob das Maximum mit der Bewegung relativ freier (seitständiger) Benzolringe zusammenhängt, sei dahingestellt.

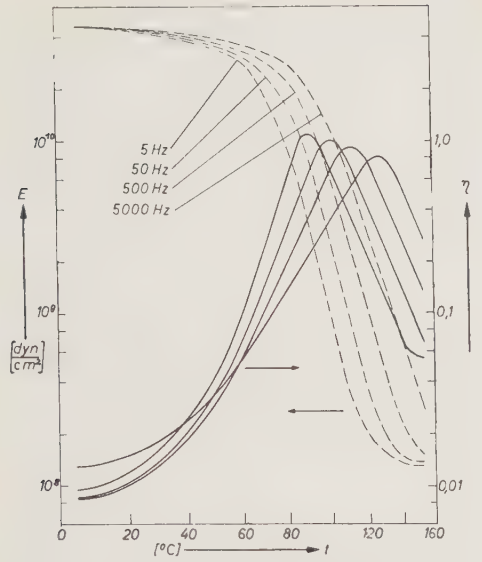


Abb. 24. Polyester. Elastizitätsmodul E und Verlustfaktor η in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Meßfrequenzen

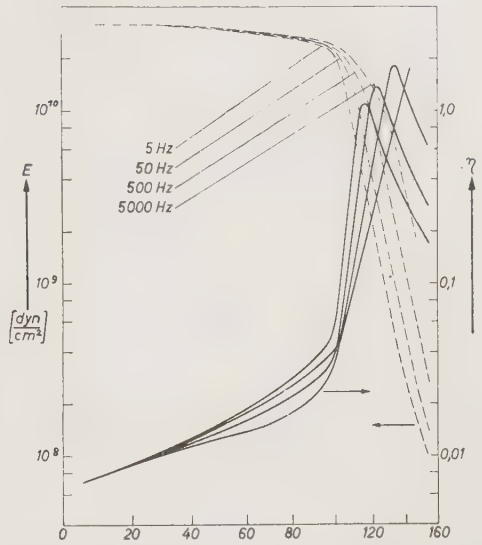


Abb. 26. Polystyrol VI. Elastizitätsmodul E und Verlustfaktor η in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Meßfrequenzen

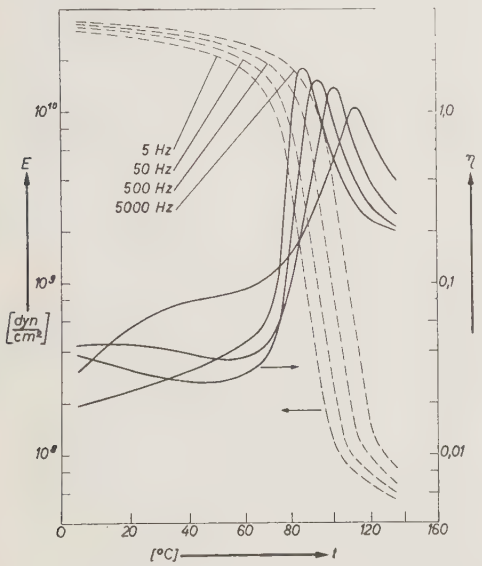


Abb. 25. Polyvinylchlorid. Elastizitätsmodul E und Verlustfaktor η in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Meßfrequenzen

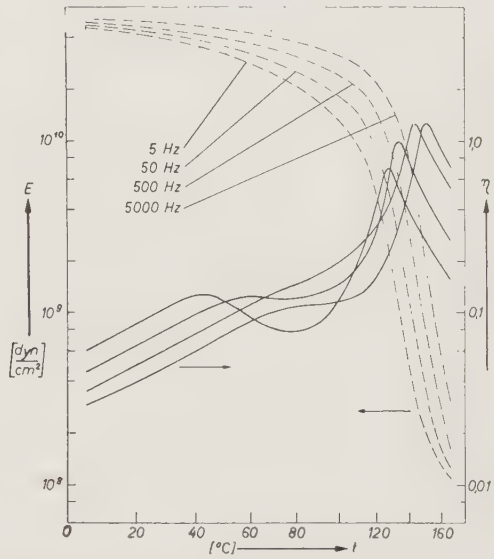


Abb. 27. Polymethacrylsäuremethylester. Elastizitätsmodul E und Verlustfaktor η in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Meßfrequenzen

Aus Tab. 3 und Abb. 28 folgt, daß sich die untersuchten (nicht weichgemachten) Kunststoffe untereinander sehr ähnlich verhalten; es ergeben sich die gleichen Größenordnungen für die Maximalwerte des Verlustfaktors, für die Halbwertsbreiten der Absorptionsgebiete (in Abhängigkeit von der Temperatur) und für die Werte E_∞. Dabei stehen die Verlustfaktorwerte (Tab. 3, Zeile 2 ... 5) in sehr guter Übereinstimmung mit Messungen der Verluste des Torsionsmoduls bei sehr tiefen Frequenzen von Schmieder und K. Wolf (63, 64)*). Dagegen weichen die Temperatur- bzw. Frequenzlagen der maximalen Verluste (Tab. 3, Zeile 1) erheblich voneinander ab; in Tab. 4 sind die bei gleicher Temperatur, also bei thermodynamisch

*) Von den genannten Autoren wird das logarithmische Dekrement als Dämpfungsmaß benutzt; die Umrechnung in den Verlustfaktor gibt Gl. [6] (Abschnitt I).

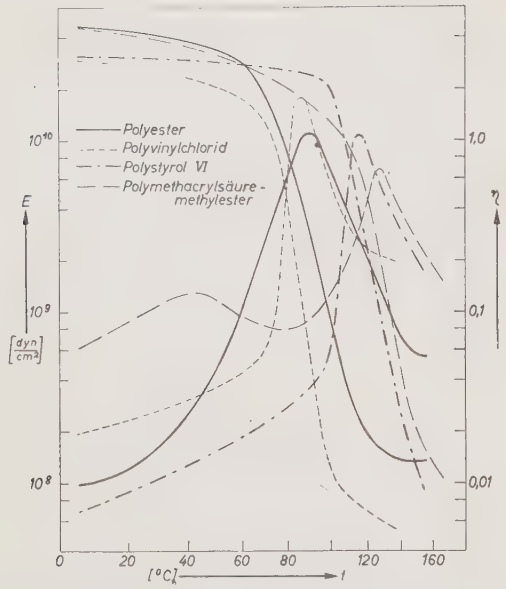


Abb. 28. Elastizitätsmodul E und Verlustfaktor η in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Meßfrequenz von 5 Hz für verschiedene hochpolymere Kunststoffe

gleichem Zustand, gemessenen Frequenzen maximaler Verluste des Elastizitätsmoduls E und des Torsionsmoduls G für die untersuchten Kunststoffe zusammengestellt*).

Tabelle 4

Verlustfaktormaxima bei verschiedener Art der Beanspruchung; a) nach (64)

Kunststoff	t[° C]	$f(\eta_{max})$ [Hz] für E-Modul	G-Modul
Polyester	99	40	1,9 a)
Polyvinylchlorid	93	35	1,0 a)
Polystyrol VI	120	19	0,9 a)
Polymethacrylsäure-methylester	120	0,83	0,12 a)

Die entsprechenden Frequenzen liegen für den E-Modul um mehr als eine Zehnerpotenz höher als die für den G-Modul gemessenen; daraus folgt, daß zumindest das Relaxationsverhalten des Verlustfaktors stark von der Beanspruchungsart abhängt**).

Schließlich wird im folgenden das Frequenzverhalten der Nachgiebigkeit J^* für die vier untersuchten Kunststoffe benötigt.

*) Die in Tab. 4 angegebenen Werte der Frequenz des Verlustfaktormaximums wurden für den E-Modul durch graphische Interpolation aus den Kurvenscharen der Abb. 24 bis 27 gewonnen.

) s. auch J. Koppelmann, Marburger Diskussions-Tagung über Relaxationsverhalten der Materie, Oktober 1953 (Kolloid-Z. **134, 93 (1953)).

Als Beispiel mögen die Abb. 29 und 30 dienen, die für den Polyester in Abhängigkeit von der Frequenz Kurvenscharen des Realteils J' und des Imaginärteils J'' der dynamischen Nachgiebigkeit mit der Meßtemperatur als Parameter zeigen. Die zugehörigen Kurvenpunkte wurden aus den Meßpunkten der Abb. 16 und 17 an Hand der Beziehungen*)

$$J' = \frac{1}{E'(1+\eta^2)}\,;\; J'' = \frac{\eta}{E'(1+\eta^2)} \qquad [15a,b]$$

gewonnen, die aus der Definitionsgleichung [4] folgen. Im Prinzip ergeben sich hier keine neuen Gesichtspunkte gegenüber der Diskussion der entsprechenden E-Modul- und Verlustfaktorkurven**).

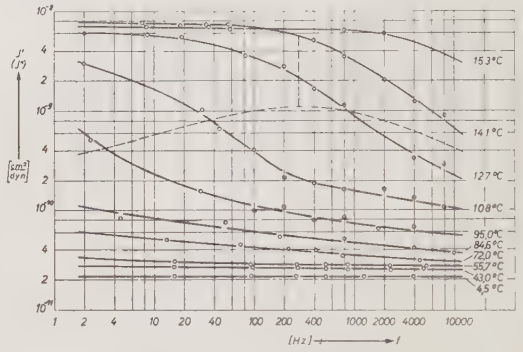


Abb. 29. Polyester. J' in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen; zum Vergleich $J''(f)$ bei 141° C.

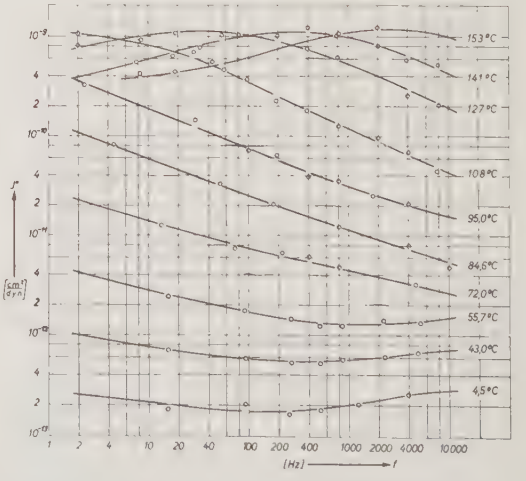


Abb. 30. Polyester. J'' in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen

*) Dabei wird in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten die newtonsche Viskosität vernachlässigt (s. (65, 66)).

**) Das gilt auch für die analogen Abbildungen der übrigen untersuchten Kunststoffe (s. Diss. d. Verf.).

IV. Auswertung

1. *Reduzierte Frequenzkurven der Meßgrößen*

Die im Abschnitt III mitgeteilten Meßkurven erstrecken sich über einen Bereich von etwa vier Zehnerpotenzen der Frequenz. Dieser Bereich ist im Vergleich zu denen bisheriger Untersuchungen, die sich mit dem dynamischen Verhalten eines einzelnen elastischen Moduls befassen, verhältnismäßig groß. Für die phänomenologische Beschreibung des elastischen Verhaltens eines Materials nach den Beziehungen [7a, b] ist jedoch ein weit größerer Frequenzbereich, in dem ein komplexer elastischer Modul bekannt ist, erwünscht (siehe Abschnitt I, 3).

Für den Fall nun, daß gemessene Frequenzkurven eines dynamischen Moduls bei verschiedenen Temperaturen vorliegen, hat Ferry (13) ein Verfahren angegeben, das unter bestimmten Voraussetzungen die Reduktion der verschiedenen Frequenzkurven im gummielastischen Bereich auf eine einzige Kurve gestattet, deren Frequenzumfang ein Mehrfaches des ursprünglichen Meßbereiches betragen kann*). Die von Ferry für den komplexen Schubmodul gegebene Herleitung läßt sich auf den komplexen Elastizitätsmodul übertragen. Für diesen wird sie im folgenden kurz dargestellt.

Macht man die Annahme, daß in einem Material zwar beliebig viele, jedoch diskrete Relaxationsmechanismen mit den Zeitkonstanten τ_k und den Beiträgen E_k zum Gesamtelastizitätsmodul vorliegen, so kann man in der Beziehung [7a] (Abschn. I) das Integral durch eine Summe ersetzen**); es gilt dann:

$$E^*(\omega) = E_\infty - \sum_k \frac{E_k}{1 + i\omega\tau_k},$$

woraus im Grenzfall $\omega \to 0$ folgt:

$$\sum_k E_k = E_\infty - E_0 \approx E_\infty.$$

Die Vernachlässigung von E_0 gegen E_∞ ist dabei im gummielastischen Bereich sicher zulässig. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Größen τ_k und E_k liefert die Zusammenfassung der beiden vorstehenden Beziehungen für den komplexen Elastizitätsmodul:

$$E^*(\omega, T) = \sum_k \frac{E_k(T)\, i\omega\tau_k(T)}{1 + i\omega\tau_k(T)}. \qquad [16]$$

*) Ein ähnliches Verfahren für die Reduktion statisch gewonnener Meßkurven wurde von Tobolsky und Mitarbeitern angegeben (3).

**) Die Annahme einer diskreten Verteilung der Mechanismen bedeutet dabei keine wesentliche Einschränkung gegenüber dem praktisch stets vorliegenden Fall einer kontinuierlichen Verteilung, sie verringert jedoch den Rechenaufwand.

Für die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Teilelastizitätsmoduln $E_k(T)$ wird die kinetische Theorie der Rückstellkraft zugrunde gelegt. Danach gilt für die durch Zugbeanspruchung eines Stabes hervorgerufene Rückstellkraft K eines Stabelementes (48, 72):

$$K = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T; \qquad [17]$$

∂F ist die Änderung der freien Energie bei einer Längenänderung ∂l. Mit $F = U - TS$ (U: innere Energie, S: Entropie) erhält man:

$$K = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T. \qquad [18]$$

Nach den verschiedenen thermodynamischen Theorien des gummielastischen Zustandes (41, 20, 31, 32) kann man für diesen den Energieanteil der Rückstellkraft gegen den Entropieanteil vernachlässigen (s. Abschn. I, 2). Ferner ist $(\partial S/\partial l)_T \leq 0$ und proportional der Anzahl der bei der Deformation beteiligten Moleküle, bei Bezug auf die Volumeneinheit also proportional der Dichte $\varrho(T)$ des Materials; dagegen hängt nach den genannten Theorien $(\partial S/\partial l)_T$ nicht explizit von der Temperatur ab. Da die Rückstellkraft bei dem gewählten Beispiel dem Elastizitätsmodul proportional ist und die Proportionalität für alle Teilelastizitätsmoduln $E_k(T)$ gelten muß, folgt aus Gl. [18]:

$$E_k(T) \sim T \cdot \varrho(T) \qquad [19]$$

und hieraus beim Übergang von einer absoluten Temperatur (T) zu einer anderen (T_R: Reduktionstemperatur):

$$E_k(T_R) = E_k(T) \cdot \frac{T_R \cdot \varrho(T_R)}{T \cdot \varrho(T)}. \qquad [20]$$

Dieser Zusammenhang läßt sich bei Materialien im gummielastischen Zustand experimentell bestätigen (s. z. B. (72)).

Die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten τ_k wird nach dem Vorgang von Ferry durch Multiplikation mit einem temperaturabhängigen Faktor a_T berücksichtigt; dabei wird zunächst willkürlich angenommen, daß a_T für alle τ_k gleich ist, daß also beim Übergang von einer absoluten Temperatur (T) zu einer anderen (T_R) gilt:

$$\tau_k(T_R) = \tau_k(T) \cdot a_T(T_R). \qquad [21]$$

Diese Annahme kann in jedem Fall experimentell geprüft werden. Sie setzt praktisch voraus, daß sich das Spektrum der Zeitkonstanten bei einer Temperaturänderung (wenigstens näherungsweise) in seiner Gesamtheit längs der logarithmischen Zeitachse unter Beibehaltung der Form verschiebt*).

Sollen nun die bei verschiedenen Temperaturen T gemessenen Frequenzkurven von E^* auf die Reduktionstemperatur T_R reduziert werden, so gilt zunächst für T_R ebenfalls die Beziehung [16]:

$$E^*(\omega, T_R) = \sum_k \frac{E_k(T_R)\, i\omega\tau_k(T_R)}{1 + i\omega\tau_k(T_R)}. \qquad [22]$$

Gl. [22] geht mit Gl. [20] und Gl. [21] über in:

$$E^*(\omega, T_R) = \frac{T_R \cdot \varrho(T_R)}{T \cdot \varrho(T)} \sum_k \frac{E_k(T)\, i\omega\tau_k(T) \cdot a_T(T_R)}{1 + i\omega\tau_k(T) \cdot a_T(T_R)}, \qquad [23]$$

woraus man mit Gl. [16] erhält:

*) Der Ansatz [21] wird im Abschnitt V näher begründet; er bedeutet: gleiche Aktivierungsenergie für alle Bewegungsmechanismen im Sinne der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit.

$$E^*(\omega, T_R) = \frac{T_R \cdot \varrho(T_R)}{T \cdot \varrho(T)} E^*(\omega \cdot a_T(T_R), T). \quad [24]$$

Die Zerlegung in die Real- und Imaginärteile der komplexen Größen liefert dann endgültig:

$$E'(\omega, T_R) = \frac{T_R \cdot \varrho(T_R)}{T \cdot \varrho(T)} E'(\omega \cdot a_T(T_R), T)$$

$$E''(\omega, T_R) = \frac{T_R \cdot \varrho(T_R)}{T \cdot \varrho(T)} E''(\omega \cdot a_T(T_R), T). \quad [25a,b]$$

Für die Nachgiebigkeit J^* ergibt die analoge Herleitung*):

$$J'(\omega, T_R) = \frac{T \cdot \varrho(T)}{T_R \cdot \varrho(T_R)} J'(\omega \cdot a_T(T_R), T)$$

$$J''(\omega, T_R) = \frac{T \cdot \varrho(T)}{T_R \cdot \varrho(T_R)} J''(\omega \cdot a_T(T_R), T). \quad [26a, b]$$

Dabei sind die Faktoren $a_T(T_R)$ der Retardationszeiten in den Gl. [26a, b] mit denen der Relaxationszeiten in den Gl. [25a, b] für Meßpunkte, die nach Gl. [4] einander zugeordnet sind, identisch.

Die in den Abb. 31 bis 34 mitgeteilten reduzierten Kurven der Größen E', E'', J' und J'' wurden für die vier untersuchten Kunststoffe an Hand der Beziehungen [25a, b] und [26a, b] aus den entsprechenden Kurvenscharen der Meßgrößen gewonnen; für die Ermittlung der Frequenzkurven von E'' wurde die Definitionsgleichung

$$E'' = \eta \cdot E' \quad [27]$$

herangezogen.

*) Durch Hinzunahme von additiven Gliedern wurde von Ferry (17) der Gültigkeitsbereich der Reduktionsbeziehungen auf das Übergangsgebiet ausgedehnt; die angegebenen Korrekturen sind jedoch oberhalb der Übergangstemperatur vernachlässigbar klein.

Bei der Reduktion der für verschiedene Temperaturen gemessenen Frequenzkurven auf die für die Reduktionstemperatur gemessene wurden zunächst die temperaturabhängigen Faktoren der Beziehungen [25a, b] und [26a, b] im Sinne einer Parallelverschiebung der Meßpunkte in Richtung der Ordinatenachse berücksichtigt. Durch Parallelverschiebung der so gewonnenen Frequenzkurven in Richtung der Abszissenachse bis zur Deckung mit der für die Reduktionstemperatur gemessenen Kurve wurden dann die Faktoren $a_T(T_R)$ ermittelt.

Solange eine Reduktion der Frequenzkurven in der geschilderten Weise innerhalb der Meßfehlergrenzen möglich ist, kann angenommen werden, daß die Voraussetzung [21] erfüllt ist.

Die gewählten Reduktionstemperaturen T_R sind in den Abb. 31 bis 34 angegeben. Für den Polyester (Abb. 31a und b) und für das Polystyrol (Abb. 33) ist die Reduktion bis zu Temperaturen in der Nähe der Übergangstemperatur möglich; der Frequenzbereich der reduzierten Kurven erstreckt sich bei beiden Stoffen über etwa 13 Zehnerpotenzen. Dagegen stößt man bei der Reduktion der Frequenzkurven des Polyvinylchlorids (Abb. 32) und des Polymethacrylsäuremethylesters (Abb. 34) in der Nähe der Übergangstemperaturen auf Schwierigkeiten: bei beiden Materialien liegen verhältnismäßig große Nebenrelaxationsgebiete vor, deren zugehörige Bewegungsmechanismen von anderer Art als die

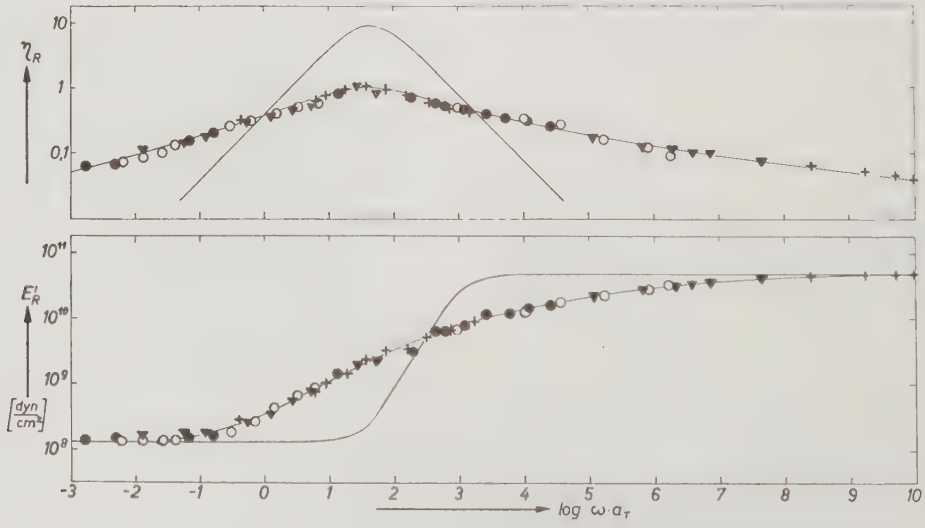


Abb. 31a. Polyester. Reduzierte Frequenzkurven von η und E' für die Reduktionstemperatur T_R = 95° C.; zum Vergleich einzelner Relaxationsvorgang mit gleicher Gesamtdispersion

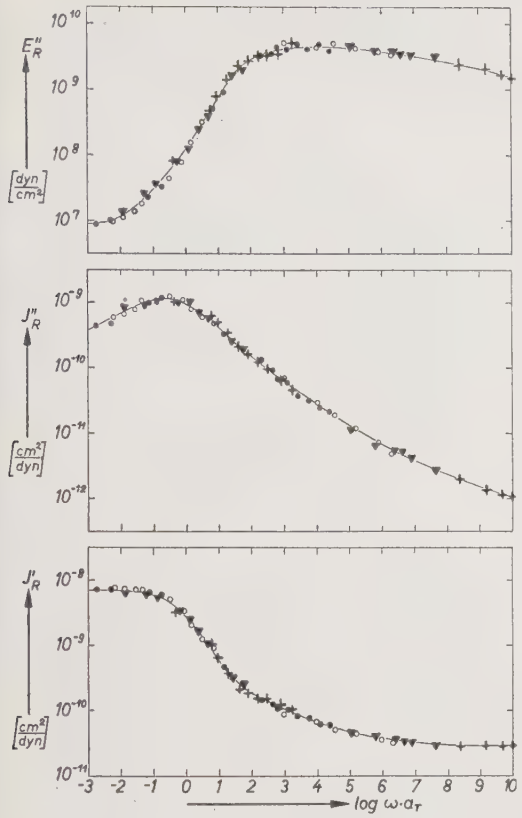


Abb. 31b. Polyester. Reduzierte Frequenzkurven von E'', J'' und J, für die Reduktionstemperatur $T_R = 95°$ C

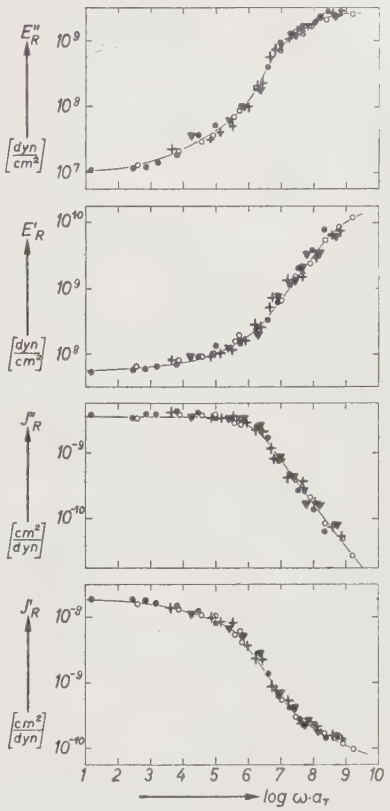


Abb. 32. Polyvinylchlorid. Reduzierte Frequenzkurven von E', E'', J, und J'' für die Reduktionstemperatur $T_R = 134°$ C

des Hauptrelaxationsgebietes sind, so daß die Annahme [21], wonach sämtliche vorliegenden Zeitkonstanten sich mit der Temperatur in gleicher Weise ändern sollen, kaum erfüllt sein kann. Daher erstreckt sich der Frequenzbereich der reduzierten Kurven bei diesen Stoffen „nur" über etwa 9 Zehnerpotenzen.

In den Abb. 31 bis 34 überlagern sich die bei benachbarten Temperaturen ermittelten Meßkurven (verschiedene Zeichen für die Meßpunkte) im allgemeinen in einem Frequenzbereich von ca. 3 Zehnerpotenzen, nur bei Temperaturen in der Nähe der Übergangsbereiche (hohe reduzierte Frequenzen $\omega \cdot a_T$) ist die Deckung durch temperaturbenachbarte Frequenzkurven (des eingefrorenen Bereiches) nicht mehr möglich. Für Frequenzkurven in der Nähe der Übergangstemperaturen ist außerdem die Anwendbarkeit der Beziehungen [25a, b] und [26a, b], die unter speziellen Voraussetzungen für den gummielastischen Bereich hergeleitet wurden, in Frage gestellt. Die Reduktion wird daher für hohe Werte $\omega \cdot a_T$ unsicher; sie müßte durch direkte Messung der elastischen Eigenschaften bei hohen Frequenzen kontrolliert werden. Im übrigen zeigen die Abbildungen aber, daß die „reduzierten" Meßpunkte im allgemeinen nur innerhalb der Meßfehlergrenzen um die mittleren reduzierten Kurven streuen; dabei liefert die Parallelverschiebung in Richtung der Abszissenachse für die unabhängig voneinander ermittelten Größen E' und E'' bzw. J' und J'' die gleichen Reduktionsfaktoren a_T (T_R)*).

Die Abb. 31 zeigt für den Polyester neben den reduzierten Kurven der Größen E', E'', J' und J'' die reduzierte Kurve des Verlustfaktors η (Abb. 31a). Die entsprechende Reduktionsbeziehung folgt z. B. mit Gl.[27] aus den Beziehungen [25a, b]; es gilt:

$$\eta\,(\omega, T_R) = \eta\,(\omega \cdot a_T\,(T_R), T). \qquad [28]$$

Zum Vergleich zeigt Abb. 31a den mit den Werten $E_\infty = 4{,}7 \cdot 10^{10}$ dyn/cm², E_0 —

*) Das Temperaturverhalten der Faktoren a_T bzw. der zugehörigen Zeitkonstanten wird im Abschnitt V, 1 diskutiert.

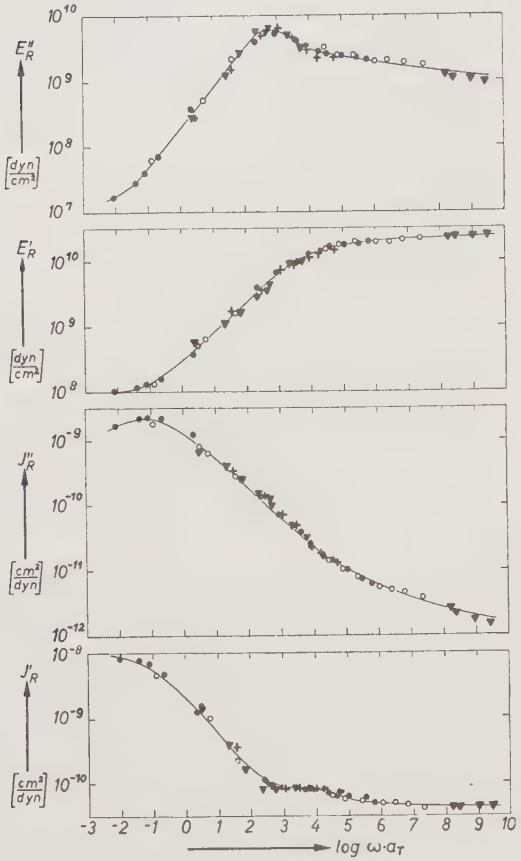


Abb. 33. Polystyrol VI. Reduzierte Frequenzkurven von E', E'', J' und J'' für die Reduktionstemperatur T_R = 121° C

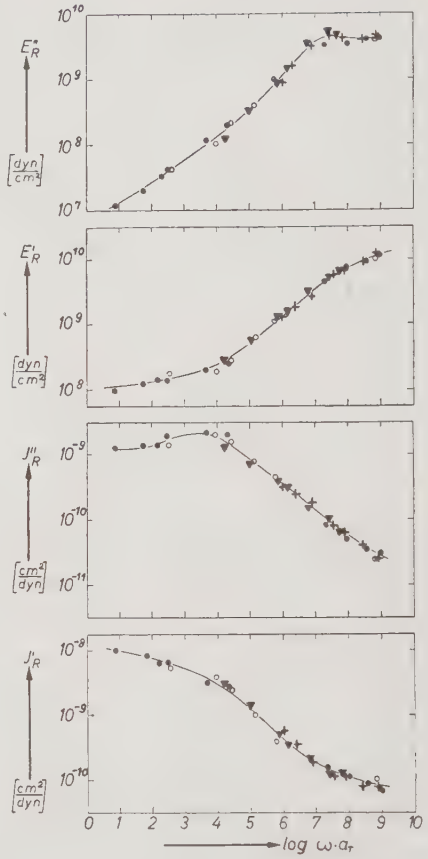


Abb. 34. Polymethacrylsäuremethylester. Reduzierte Frequenzkurven von E', E'', J' und J'' für die Reduktionstemperatur T_R = 164° C

$=1{,}3 \cdot 10^8$ dyn/cm² (s. Tab. 3) und $\tau = 1{,}18 \cdot 10^{-3}$ sec*) nach Gl. [3] berechneten Debye-Prozeß; das Relaxationsgebiet der gemessenen Größen E' und η ist wesentlich breiter und deutet auf eine erhebliche „Verschmierung" der Relaxationsprozesse im Polyester hin. Die reduzierten Kurven der anderen Kunststoffe zeigen ein ähnliches Verhalten.

Dem Ansatz [7a, b] entsprechend sollen im folgenden die Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten bzw. der Retardationszeiten aus den reduzierten Kurven der Größen E', E'', J' und J'' berechnet werden.

2. *Die Verteilungsfunktionen der Zeitkonstanten*

Die Lösung der Integralgleichungen [7a, 7b] ist wegen des stets begrenzten Frequenzbereiches, in dem die Meßgrößen vorliegen, nur unter Näherungsannahmen möglich (s. Abschn. I, 3). Bei der analogen Betrachtung des dielektrischen Relaxationsverhaltens polarer Substanzen wurden daher schon sehr früh plausible Ansätze für die entsprechende Verteilungsfunktion der dielektrischen Zeitkonstanten gemacht. Diese Ansätze wurden später auch für die Beschreibung des mechanischen Verhaltens der (formal gleichen) dynamischen Nachgiebigkeit J^* herangezogen; sie sollen daher hier in Kürze angegeben werden (s. auch (37, 55)).

Im allgemeinen geht man hierzu in den Gleichungen [7a, b] zum Logarithmus der Zeitkonstanten über:

$$E^*(\omega) = E_\infty - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Phi(\ln\tau)}{1 + i\omega\tau}\, d(\ln\tau)$$

$$J^*(\omega) = J_\infty + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{L(\ln\tau)}{1 + i\omega\tau}\, d(\ln\tau). \qquad [29a, b]$$

Die neu eingeführten Verteilungsfunktionen

*) τ wurde aus der Lage von $(\eta_R)_{max}$ ermittelt (Abb. 31a).

$\Phi(\ln\tau)$ und $L(\ln\tau)$ hängen mit den im Abschnitt I definierten Funktionen $G(\tau)$ und $F(\tau)$ durch die Beziehungen

$$\Phi(\ln\tau) = \tau G(\tau)$$

bzw. [30a, b]

$$L(\ln\tau) = \tau F(\tau)$$

zusammen.

Bei den meisten Ansätzen wird von der Annahme ausgegangen, daß die Verteilungsfunktion $L(\ln\tau)$ bei gegebener Temperatur bezüglich einer „mittleren" Zeitkonstanten τ_0 symmetrisch ist, mit anderen Worten, daß $L(\ln\tau/\tau_0)$ eine gerade Funktion ist.

K. W. Wagner (75) setzt eine Gauß-Verteilung an:

$$L(\ln\tau)\,d(\ln\tau) \sim \frac{b}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-b^2(\ln\tau/\tau_0)^2}\,d(\ln\tau/\tau_0). \quad [31]$$

Für verschiedene Werte des Parameters b, dessen Größe ein Maß für die „Verschmierung" der Zeitkonstanten (τ) um die mittlere (τ_0) ist, wurde die Lösung der Gl. [29b] von Yager (82) in Tabellenform mitgeteilt; für $b = \infty$ ergibt sich aus Gl. [29b] die einfache Debye-Beziehung. Im allgemeinen Fall wird der Parameter b aus der Anpassung der numerischen Kurven an die experimentelle Kurve ($J'(\omega)$ bzw. $J''(\omega)$) ermittelt.

Ein anderes, viel zitiertes Verfahren wurde von K. S. Cole und R. H. Cole (8) angegeben; ihr Ansatz

$$J^* = J_\infty + \frac{J_0 - J_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-a}} \quad [32]$$

führt nach der Integraldarstellung [29b] auf die Verteilungsfunktion:

$$L(\ln\tau)\,d(\ln\tau) \sim \frac{\sin a\pi \cdot d(\ln\tau/\tau_0)}{\cosh[(1-a)\ln\tau/\tau_0] - \cos a\pi}. \quad [33]$$

Der Parameter a kann dabei sehr einfach aus der Ortskurve des komplexen Zeigers $J^*(\omega)$ ermittelt werden (Abb. 35); nach Gl. [32] liegen die Punkte ($J''(\omega)$, $J'(\omega)$) auf einem Kreisbogen. Die Größe von a folgt aus der Lage des Kreismittelpunktes M; für $a = 0$ (Debye-Prozeß) liegt M auf der J'-Achse. Die mittlere Zeitkonstante τ_0 ergibt sich aus der Beziehung:

$$\left|\frac{u(\omega)}{v(\omega)}\right| = (\omega\tau_0)^{a-1}. \quad [34]$$

Die Bedeutung von u und v in Gl. [34] ist aus Abb. 35 ersichtlich.

Eine ähnliche Verteilung wurde von Fuoss und Kirkwood (24) in Vorschlag gebracht.

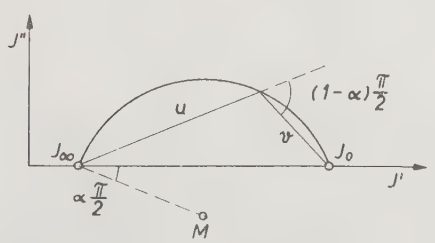


Abb. 35. Cole-Cole-Kreisbogen

Erwähnt seien ferner der Ansatz einer „Kasten"-Funktion von Gevers (26):

$$L(\ln\tau) = \text{const.}\ (\ln\tau/\tau_0 \le a)$$
$$L(\ln\tau) = 0 \qquad (|\ln\tau/\tau_0| > a) \quad [35]$$

und der von Kirkwood und Fuoss (40, 39) abgeleitete Ausdruck:

$$L(\ln\tau) = \frac{\tau\cdot\tau_0}{(\tau+\tau_0)^2} \qquad (a(\tau_0) \le \tau \le b(\tau_0))$$
$$L(\ln\tau) = 0 \qquad (\tau < a(\tau_0); \tau > b(\tau_0)). \quad [36]$$

Die genannten Ansätze haben sich bei geeigneter Anpassung der freien Parameter an den experimentell ermittelten Verlauf der untersuchten Größen in begrenzten Frequenzbereichen häufig als brauchbare Näherungen erwiesen. Der Relaxationsverlauf in der Nähe der Relaxationsstelle $\omega_0 = 1/\tau_0$ ist jedoch verhältnismäßig unempfindlich gegenüber der speziellen Wahl der Verteilungsfunktion (55); Unterschiede der vorgeschlagenen Verteilungsfunktionen werden erst weit außerhalb der Relaxationsgebiete merklich, und hier haben bisher vereinzelt vorliegende Messungen ergeben, daß die gemessenen Frequenzkurven nicht mehr mit den aus den Verteilungsfunktionen errechneten Kurven übereinstimmen (58, 14, 62).

In einigen neueren Arbeiten wurde daher versucht, die Auswertung der Integralgleichungen [29a, b] nicht durch spezielle Ansätze für die Verteilungsfunktionen, sondern durch Näherungsannahmen für den Kern $1/1 + i\omega\tau$ zu ermöglichen (28, 15, 65, 66); die Funktionen $\Phi(\ln\tau)$ und $L(\ln\tau)$ können dann direkt aus den Meßkurven von $E^*(\omega)$ bzw. $J^*(\omega)$ in dem zum erfaßten Frequenzbereich reziproken τ-Bereich ermittelt werden.

Vom Verfasser wurden entsprechende Näherungsbeziehungen hergeleitet*). Sie stimmen bis auf im allgemeinen wenig von 1 abweichende Faktoren „zweiter" Näherung mit kürzlich von Williams und Ferry (77) angegebenen Gleichungen überein. Nach den genannten Autoren gilt:

$$\Phi(\ln\tau)_{\tau=1/\omega} = A\cdot E'\left(1 - \left|\frac{d\log E'}{d\log\omega} - 1\right|\right)$$
$$\Phi(\ln\tau)_{\tau=1/\omega} = B\cdot E''\left(1 - \left|\frac{d\log E''}{d\log\omega}\right|\right) \quad [37a, b]$$

bzw.

$$L(\ln\tau)_{\tau=1/\omega} = A\cdot J'\left(1 - \left|\frac{d\log J'}{d\log\omega} + 1\right|\right) \quad [38a]$$

*) s. Diss. d. Verf.

$$L(\ln\tau)_{\tau=1/\omega} = B \cdot J''\left(1 - \left|\frac{d\log J''}{d\log\omega}\right|\right). \qquad [38b]$$

Die Funktionen $\Phi(\ln\tau)$ und $L(\ln\tau)$ können demnach aus je zwei unabhängigen Beziehungen, die nur die Meßgrößen E', E'', J' und J'' und die Ableitungen ihrer Logarithmen nach log ω enthalten, näherungsweise berechnet werden. Die Faktoren A und B sind Funktionen, die in zweiter Näherung die Differentialquotienten der Verteilungsfunktionen nach der Zeit berücksichtigen; liegen „verschmierte" Relaxationserscheinungen vor, so weichen A und B wenig von 1 ab*). Entsprechend der eigenen Herleitung wurde daher im folgenden

$$A = B = 1 \qquad [39]$$

gesetzt.

Die Abb. 36 bis 38 zeigen für die vier untersuchten Kunststoffe die aus den reduzierten Frequenzkurven der Abb. 31 bis 34 an Hand der Gleichungen [37] bis [39] gewonnenen Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten (Φ) und der Retardationszeiten (L) in Abhängigkeit von log τ. Die eingezeichneten Kurvenpunkte wurden in Abständen von je einer Zehnerpotenz der Frequenzabszisse ermittelt, die in den Gleichungen [37a, b] und [38a, b] benötigten Differentialquotienten wurden durch graphische Differentiation der entsprechenden Frequenzkurven bestimmt.

In den Abb. 36 bis 38 fallen die aus den unabhängig gemessenen Real- und Imaginärteilen der komplexen Größen be-

*) A und B wurden für verschiedene Werte $d\log\Phi/d\log\tau$ bzw. $d\log L/d\log\tau$ tabuliert (77).

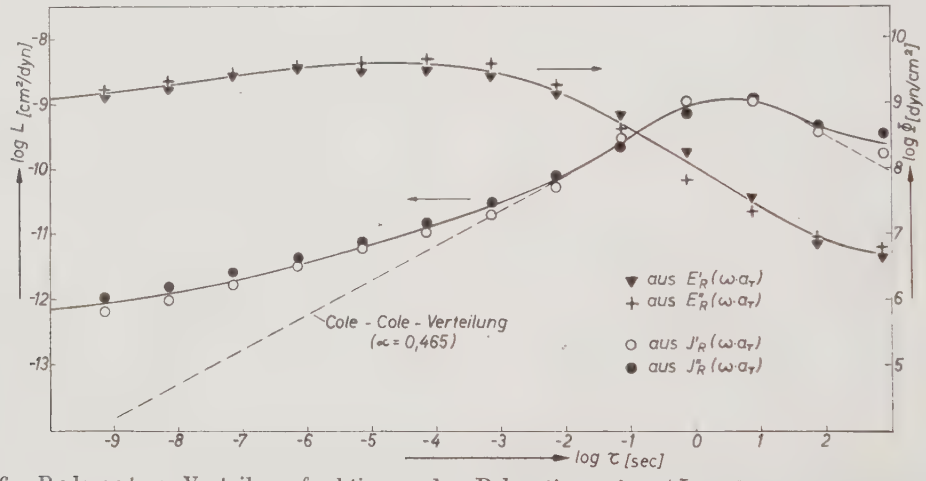


Abb. 36. Polyester. Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten (Φ) und der Retardationszeiten (L) für die Reduktionstemperatur $T_R = 95°$ C.; zum Vergleich Cole-Cole-Verteilung mit $\alpha = 0{,}465$

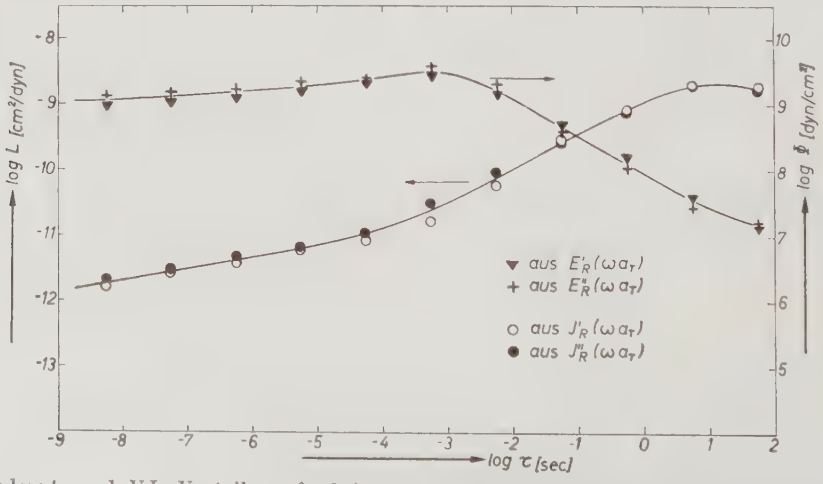


Abb. 37. Polystyrol VI. Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten (Φ) und der Retardationszeiten (L) für die Reduktionstemperatur $T_R = 121°$ C

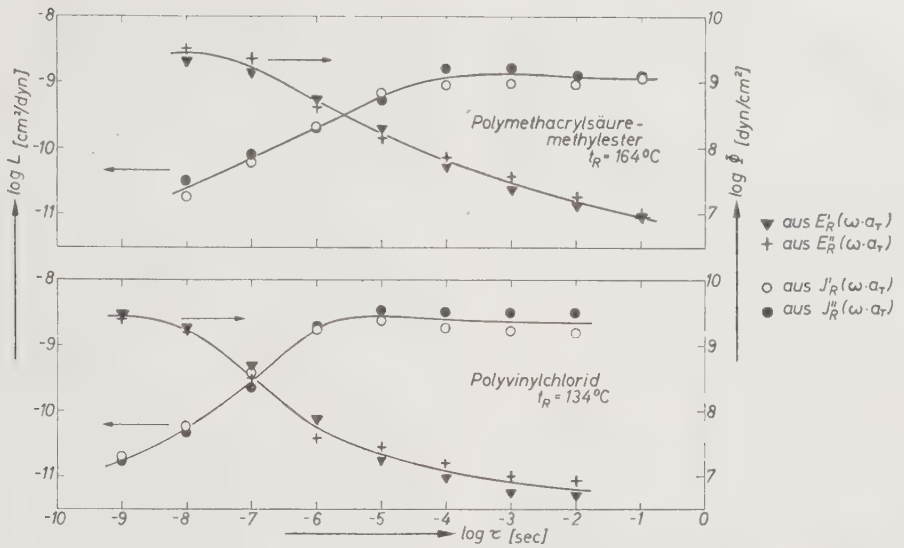


Abb. 38. Polymethacrylsäuremethylester und Polyvinylchlorid. Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten (Φ) und der Retardationszeiten (L)

rechneten Punkte im allgemeinen gut zusammen; die erzielte Meßgenauigkeit und die angewandte Näherungsmethode können daher für die Ermittlung von Zeitkonstanten-Verteilungsfunktionen als durchaus befriedigend angesehen werden*).

3. *Diskussion der ermittelten Verteilungsfunktionen*

Vergleicht man zunächst die Verteilungsfunktionen der Abb. 36 bis 38 mit den angebenen Verteilungen [31], [33] und [35], so erkennt man sofort die schlechte Übereinstimmung: zwar nehmen die näherungsweise ermittelten Funktionen für bestimmte Zeitkonstanten-Bereiche maximale Werte an, doch ist der Abfall beiderseits der „Maximal"Bereiche keineswegs spiegelbildlich**). Allenfalls geeignet für einen näheren Vergleich ist die Verteilungsfunktion L der Retardationszeiten beim Polyester (Abb. 36). Der aus den zugehörigen reduzierten Frequenzkurven von J' und J'' (Abb. 31b) ermittelte Cole-Cole-Kreisbogen und die Beziehung [34] sind in Abb. 39 dargestellt. Die Kreisbedingung ist noch gut erfüllt. Dagegen zerfällt die Kurve der Funktion log $|u/v|$ über log ω

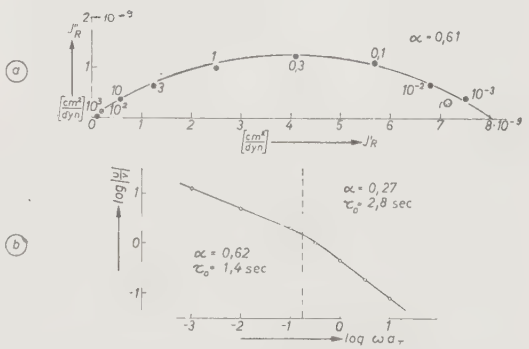


Abb. 39. Polyester. Darstellung a) des Cole-Cole-Kreisbogens (Parameter: ωa_T) und b) der Beziehung log $(u/v) = (\alpha - 1)$ log $(\omega a_T \cdot \tau_0)$ für die Reduktionstemperatur $T_R = 95°$ C

in zwei geradlinige Äste und ergibt nicht die nach Gl. [34] geforderte einzelne Gerade; die verschiedenen Parameter α und die zugehörigen „mittleren" Retardationszeiten τ_0 weichen entsprechend voneinander ab. In Abb. 36 wurde daher vergleichsweise diejenige Verteilung nach Cole-Cole aufgetragen, deren Halbwertsbreite mit der der empirischen Funktion L übereinstimmt; für α ergibt sich ein Wert (0,465), der zwischen den beiden aus Abb. 39 folgenden liegt. Wie Abb. 36 zeigt, unterscheiden sich die empirisch ermittelte Funktion L und die Cole-Cole-Verteilung bei kleinen Retardationszeiten τ um nahezu zwei Größenordnungen.

Untereinander sind die für die verschiedenen Kunststoffe ermittelten Verteilungsfunktionen Φ und L sehr ähnlich. Das wird

*) Die Abweichungen der Punkte von den mittleren Kurven entsprechen maximal einem Faktor 2; sie sind in den meisten Fällen wesentlich kleiner und beruhen nicht auf der Vernachlässigung [39], was im Einzelfall geprüft wurde.

**) Die „asymmetrische" Verteilung [36] könnte bei passender Wahl der Grenzen a und b eventuell zur Beschreibung herangezogen werden.

besonders deutlich, wenn man versucht, sämtliche Verteilungsfunktionen durch Parallelverschiebung in Richtung der Abszissenachse zur Deckung zu bringen, was in Abb. 40 geschehen ist. Abb. 40 zeigt die mittleren Kurven der Funktionen Φ und L aus den Abb. 36 bis 38 in Abhängigkeit von $(\tau/\tau_0)_{Ret}$. Als „mittlere" Retardationszeiten $(\tau_0)_{Ret}$ wurden für die einzelnen Materialien diejenigen Zeiten gewählt, für die

$$d^2 \log L / d (\log \tau)^2$$

ein Minimum wird*); die Zeiten $(\tau_0)_{Ret}$ sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

„Mittlere" Retardationszeiten $(\tau_0)_{Ret}$ der Kunststoffe

Kunststoff	T_R [° C]	$(\tau_0)_{Ret}$ [sec]
Polyester	95	3,16
Polyvinylchlorid	134	$2{,}82 \cdot 10^{-6}$
Polystyrol VI	121	2,95
Polymethacrylsäuremethylester	164	$7{,}95 \cdot 10^{-5}$

Innerhalb des durch gestrichelte Linien gebildeten Rechtecks (Abb. 40), das etwa den durch Reduktion erhaltenen Zeitkonstantenbereich anderer Autoren einschließt, ergibt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung in der Form der ermittelten Verteilungsfunktionen mit denen bisheriger Arbeiten (70, 27, 16, 17). Außerhalb dagegen zeigen die Funktion Φ bei kleinen Zeiten und die Funktion L bei großen Zeiten keineswegs den (nach den Gl. [31] bis [36]) erwarteten Abfall oder einen weiteren Anstieg (42, 70): bis zu sehr kleinen Zeiten bleibt Φ praktisch konstant. Ebenfalls konstant verläuft L bis zu sehr großen Zeiten bei den drei linearen Hochpolymeren, nur beim vernetzten Polyester beobachtet man wieder einen Abfall.

*) Man überzeugt sich leicht, daß bei dieser Definition $(\tau_0)_{Ret}$ beim Polyester mit der Zeit für $(L)_{max}$, bei den anderen Stoffen mit der Zeit für den verschmierten „Knick" der Verteilungsfunktion L zusammenfällt.

Da für die Verteilungsfunktionen die gleichen Vorbehalte wie bei den reduzierten Kurven, aus denen sie gewonnen sind, gemacht werden müssen (Unsicherheit bei hohen Frequenzen, also kleinen Zeitkonstanten), soll der Verlauf von Φ und L nach Abb. 40 nur qualitativ gedeutet werden. Hierzu muß man beachten, daß die durch Gl. [29] definierten Verteilungsfunktionen Φ (ln τ) bzw. L (ln τ), bezogen auf die relative Zeitskala, genau so wie die entsprechenden Funktionen $G(\tau)$ bzw. $F(\tau)$, bezogen auf die absolute Zeitskala, Produkte von je zwei zeitabhängigen Funktionen sind (58). Nimmt man zur Veranschaulichung dieser Funktionen vorübergehend wieder eine diskontinuierliche Verteilung von Bewegungsmechanismen, charakterisiert durch geeignete Maxwell- bzw. Voigt-Kelvin-Elemente (s. Abschn. I), an, so entspricht die eine Funktion der Zahl der für die Zeitkonstante τ_k vorliegenden Elemente, während die andere ein Maß für die bei einem einzelnen Element auftretende Rückstellkraft bei vorgegebener Deformation (Relaxation) bzw. für die auftretende Deformation bei vorgegebener Spannung (Retardation) ist.

Die Zahl der Bewegungsmechanismen mit kurzen Einstellzeiten (Atome, Moleküle) ist nun sicherlich wesentlich größer als die der Bewegungsmechanismen mit langen Einstellzeiten (Kettensegmente, ganze Kettenmoleküle). Nach Kuhn (42) kommt für die Relaxation hinzu, daß die Rückstellkräfte der „kurzzeitigen" Mechanismen größer sind als die der „langzeitigen" Mechanismen; so erklärt sich der ermittelte Verlauf der Funktion Φ (ln τ) in Abb. 40. Bei der Retardation dagegen spielen die von den „kurzzeitigen" Mechanismen zugelassenen Deformationen trotz ihrer großen Zahl praktisch keine Rolle im Vergleich zu den Deformationen der „lang-

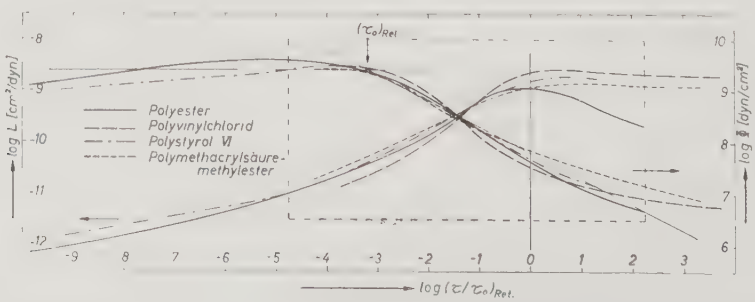


Abb. 40. Verteilungsfunktionen der Relaxationszeiten (Φ) und der Retardationszeiten (L) für verschiedene hochpolymere Kunststoffe in Abhängigkeit von $(\tau/\tau_0)_{Ret.}$

zeitigen" Ketten; daher nimmt $L(\ln\tau)$ für große Retardationszeiten maximale Werte an (Abb. 40). Der für große Retardationszeiten beim Polyester beobachtete Abfall von L ist darauf zurückzuführen, daß durch die Vernetzung der Ketten für große Zeitkonstanten eine obere Grenze gegeben ist*). Die sich für beide Funktionen Φ und L andeutenden „Maximal"-Bereiche lassen die Vermutung zu, daß gewisse „bevorzugte" Mechanismen in größerer Zahl vorliegen als die in den Zeitkonstanten benachbarten Mechanismen (s. hierzu Abschnitt V, 2).

Zur Kontrolle der Näherungsbeziehungen [37a, b] und [38a, b] wurde aus der hiernach ermittelten Verteilungsfunktion Φ des Polyesters der komplexe Elastizitätsmodul an Hand der Beziehung [7a] ausgerechnet. Die Verteilungsfunktion wurde hierzu analytisch durch den Ansatz

$$\begin{aligned} &\log\Phi = 0 && (0 < \tau < \tau_{min}) \\ &\log\Phi = \text{const.} && (\tau_{min} \leqq \tau \leqq (\tau_0)_{Rel}) \\ &\log\Phi = \text{const.} - 1/2\log\tau && ((\tau_0)_{Rel} \leqq \tau < \infty) \end{aligned} \qquad [40]$$

angenähert. Die geradlinigen Äste sowie $(\tau_0)_{Rel}$ sind in Abb. 40 eingezeichnet, τ_{min} ist die untere Grenze der Zeitkonstanten**); für $d\log\Phi/d\log\tau$ (im mittleren Bereich) werden in einigen anderen Arbeiten gleichfalls Werte zwischen $-0{,}5$ und $-0{,}6$ vorgeschlagen (16, 7). Mit Gl. [30a] ergibt sich aus den Gl. [40] für die Verteilungsfunktion $G(\tau)$:

$$\begin{aligned} &G(\tau) = 0 && (0 < \tau < \tau_{min}) \\ &G(\tau) = a\cdot\tau^{-1} && (\tau_{min} \leqq \tau \leqq (\tau_0)_{Rel}) \\ &G(\tau) = a\,(\tau_0)_{Rel}^{1/2}\cdot\tau^{-3/2} && ((\tau_0)_{Rel} \leqq \tau < \infty). \end{aligned} \qquad [41]$$

Dabei ist a der Wert von Φ an der Stelle $(\tau_0)_{Rel}$. Ferner folgt aus Gl. [7a]:

$$E_\infty - E_0 = \int_0^\infty G(\tau)\,d\tau \qquad [42]$$

und hieraus, wenn man $G(\tau)$ aus den Gl. [41] einsetzt und integriert, für τ_{min}:

$$\ln\tau_{min} = 2 - \frac{E_\infty - E_0}{a} + \ln(\tau_0)_{Rel}. \qquad [43]$$

Die Integration von Gl. [7a] mit $G(\tau)$ aus den Gleichungen [41] liefert weiterhin für den Realteil E' und den Imaginärteil E'' des komplexen Elastizitätsmoduls die Beziehungen:

$$E'(\omega) = E_0 + \frac{a}{2}\left\{\ln\frac{1+\omega^2\tau_0^2}{1+\omega^2\tau_m^2} + \right.$$
$$\left. + \sqrt{2\,\omega\tau_0}\,(A(\omega) + B(\omega))\right\} \qquad [44a, b]$$

$$E''(\omega) = a\left\{\text{arc tg}\,\frac{\omega\tau_0 - \omega\tau_m}{1+\omega^2\tau_0\tau_m} + \right.$$
$$\left. + \sqrt{\frac{\omega\tau_0}{2}}\,(A(\omega) - B(\omega))\right\}$$

$$\text{mit: } A(\omega) = \text{arc tg}\,\frac{\sqrt{2\,\omega\,\tau_0}}{\omega\,\tau_0 - 1};$$

$$B(\omega) = \ln\frac{\sqrt{1+\omega^2\tau_0^2}}{1+\omega\,\tau_0 - \sqrt{2\,\omega\,\tau_0}} \qquad [44c]$$

Darin wurden zur Abkürzung τ_m für τ_{min} und τ_0 für $(\tau_0)_{Rel}$ gesetzt.

Die Auswertung der Gleichungen [43] und [44] wurde für den Polyester mit den Werten $(\tau_0)_{Rel} = 2\cdot10^{-3}$ sec, $a = 2{,}8\cdot10^9$ dyn/cm² (aus Abb. 40), $E_0 = 1{,}4\cdot10^8$ dyn/cm², $E_\infty = 4{,}7\cdot10^{10}$ dyn/cm² (aus Tab. 3) durchgeführt. Als untere Grenze der Zeitkonstanten ergibt sich $\tau_{min} = 7{,}6\cdot10^{-10}$ sec, ein Wert, der wegen des im Bereich $\tau_{min} \leqq \tau \leqq (\tau_0)_{Rel}$ angenommenen konstanten Verlaufs von Φ sicher etwas zu hoch liegt. Die für $E'(\omega)$ und $E''(\omega)$ in Frequenzabständen von je zwei Zehnerpotenzen berechneten Werte sind in Abb. 41 neben den entsprechenden reduzierten Kurven (aus Abb. 31) aufgetragen.

In Anbetracht der eingeführten Näherung [40] ergibt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung.

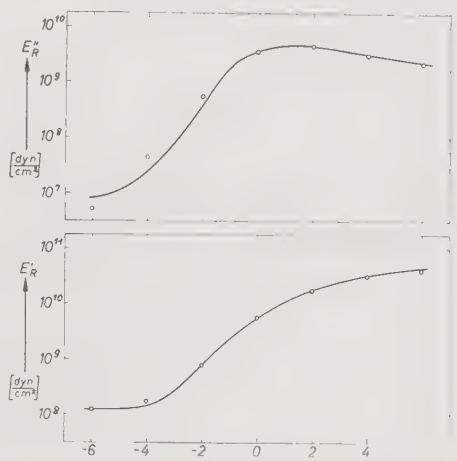


Abb. 41. Polyester. Mittlere reduzierte Frequenzkurven von E' und E'' (aus Abb. 37); eingetragene Punkte an Hand der Beziehungen [44a, b] berechnet

*) Die untere Grenze der Zeitkonstanten dürfte in jedem Falle durch die für niedermolekulare Flüssigkeiten beobachteten Einstellzeiten (10^{-13} sec) gegeben sein (42).

**) Die ähnlich definierten Zeitkonstanten $(\tau_0)_{Rel}$ und $(\tau_0)_{Rel}$ genügen übrigens der Beziehung [5] (Abschnitt I) mit $E_\infty/E_0 \approx 10^3$, was bei den untersuchten Kunststoffen annähernd erfüllt ist.

V. Schluß

1. *Reaktionskinetische Deutung des Temperaturverhaltens der Zeitkonstanten*

Zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Relaxations- bzw. Retardationszeiten wird häufig die von Eyring (44) entwickelte Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen, ursprünglich bei dielektrischen Untersuchungen (9, 23, 37, 19), in den letzten Jahren auch bei Untersuchungen des statischen (50, 46) und dynamischen (58, 5, 27, 16) elastischen Verhaltens (s. auch (54)).

Danach werden im mechanischen Fall die bei Deformationen der Kettenmoleküle auftretenden Platzwechsel gewisser Kettensegmente (Bewegungsmechanismen) als chemische Reaktionen aufgefaßt, deren zugehörige Geschwindigkeiten Beziehungen der Form (54)

$$K = \frac{k\,T}{h}\, e^{\frac{-\Delta F^*}{kT}} \qquad [45]$$

gehorchen sollen; in Gl. [45] bedeuten K die Reaktionsgeschwindigkeit, k die Boltzmann-Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und

$$\Delta F^* = \Delta U^* - T\,\Delta S^* \qquad [46]$$

die für den Platzwechsel benötigte freie Aktivierungsenergie mit einem inneren Energieanteil ΔU^* und einem Entropieanteil $T\,\Delta S^*$ *). ΔU^* ist ein Maß für das beim Platzwechsel zu überwindende Potential, ΔS^* für die Zahl möglicher gleichwertiger Platzwechsel.

Die Reaktionsgeschwindigkeit K kann etwa gleich dem Reziproken der zugehörigen Zeitkonstanten τ gesetzt werden; denn je schneller sich ein Platzwechsel vollzieht, um so kürzer ist die für ihn benötigte Zeit. Da ferner die Temperaturabhängigkeit von K in Gl. [45] im wesentlichen durch den Exponentialfaktor gegeben ist, kann man, wenn man noch die Aktivierungsgrößen auf ein Mol relaxierender Mechanismen bezieht, schreiben:

$$\tau\,(T) = B\, e^{\Delta U^*/RT} \qquad [47]$$

und

$$B = \frac{h}{k\,T}\, e^{-\Delta S^*/R} \qquad [47a]$$

als näherungsweise temperaturunabhängig in Gl. [47] ansehen; R ist die Gaskonstante.

Bei der Anwendung von Gl. [47] auf die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit müssen zunächst für die verschiedenen Zeitkonstanten τ_k analoge Beziehungen

$$\tau_k\,(T) = B_k \cdot e^{\Delta U_k^*/RT} \qquad [48]$$

oder

$$\log \tau_k\,(T) = \log B_k + \frac{0{,}4343}{R\,T}\,\Delta U_k^* \qquad [49]$$

angesetzt werden*). Bei der Reduktionstemperatur T_R (Definition s. Abschn. IV, 1) gilt entsprechend:

$$\log \tau_k\,(T_R) = \log B_k + \frac{0{,}4343}{R\,T_R} \cdot \Delta U_k^*. \qquad [50]$$

Die Zusammenfassung von Gl. [49] und Gl. [50] liefert mit der Beziehung [21] (s. Abschn. IV, 1):

$$\log a_T\,(T_R) = \frac{0{,}4343}{R}\left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T}\right)\Delta U_k^*. \qquad [51]$$

Darin ist der Reduktionsfaktor $a_T\,(T_R)$ gemäß Annahme [21] für sämtliche τ_k derselbe. Solange eine Reduktion der Frequenzkurven entsprechend der Darstellung im Abschnitt IV, 1 möglich ist, müssen also auch die Aktivierungsenergien für alle Zeitkonstanten nach Gl. [51] einander gleich sein ($\Delta U^*_k = \Delta U^*$); zur Bestimmung von ΔU^* genügt daher die Betrachtung des Temperaturverhaltens einer beliebigen Relaxations- oder Retardationszeit**).

Abb. 42 zeigt für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten hochpolymeren Kunststoffe den Zusammenhang zwischen den „mittleren" Retardationszeiten $(\tau_0)_{Ret}$ (s. Abschn. IV, 3, für die Reduktionstemperaturen zusammengestellt in Tab. 5) und der Temperatur; die Koordinaten sind entsprechend der Darstellung in Gl. [49] $\log (\tau_0)_{Ret}$ bzw. $1/T$. Die durch die eingetragenen Punkte dargestellten Werte folgen aus den im Abschnitt IV, 1 ermittelten Reduktionsfaktoren an Hand der Beziehung [21], die in diesem speziellen Fall

$$\log [(\tau_0)_{Ret}\,(T)] = \log [(\tau_0)_{Ret}\,(T_R)] - \log [a_T\,(T_R)] \qquad [52]$$

lautet. Für den Polymethacrylsäuremethylester wurde in Abb. 42 außerdem die Lage des Nebenrelaxationsgebietes (4 N) in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen; sinngemäß wurde als Bezugszeitkonstante die Retardationszeit $\tau_{Ret}\,(T) = 1/\omega\,(J''_{\max})$ gewählt, ihre Temperaturabhängigkeit folgt angenähert aus der Parallelver-

*) Diese Größen gelten bei konstantem Volumen; die Abweichungen bei Bezug auf konstanten Druck sind jedoch bei Festkörpern gering (54). Das Zeichen * soll den Unterschied zu gewöhnlichen thermodynamischen Größen zum Ausdruck bringen.

*) Wie im Abschn. IV, 1 wird hier vorübergehend eine diskontinuierliche Verteilung der Zeitkonstanten angenommen.

**) Gleiche Aktivierungsenergie für verschiedene Bewegungsmechanismen bedeutet gleiche relative Änderung der zugehörigen Platzwechselwahrscheinlichkeiten mit der Temperatur; eine mögliche Erklärung ist für die Hochpolymeren unter Voraussetzung des Superpositionsprinzips dadurch gegeben, daß die verschiedenen Mechanismen aus Vielfachen gleicher Einzelmechanismen bestehen und sich nur durch deren Zahl unterscheiden.

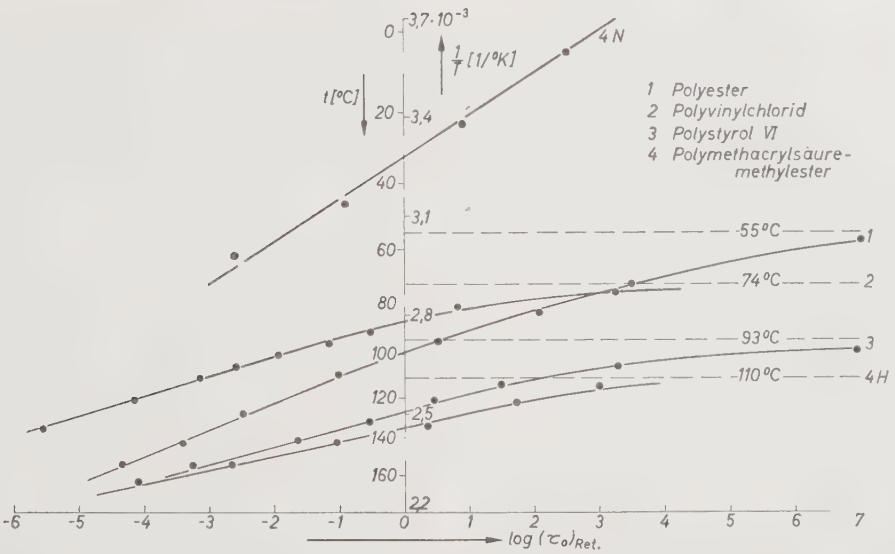


Abb. 42. Zusammenhang zwischen der Retardationszeit $(\tau_0)_{Ret.}$ und der Temperatur für verschiedene hochpolymere Kunststoffe

schiebung der entsprechenden Frequenzkurven in Richtung der Abszissenachse*).

In Abb. 42 sollten sich nach der Darstellung in Gl. [49] bei konstanter Aktivierungsenergie ΔU^* gerade Linien ergeben. Man beobachtet jedoch, daß die entsprechenden Kurven in der Nähe der Übergangstemperaturen abknicken und die Zeitkonstanten asymptotisch sehr großen Werten zustreben. Differenziert man Gl. [49] nach $1/T$ und ersetzt τ_k durch $(\tau_0)_{Ret}$, so ergibt sich unter der Voraussetzung, daß ΔU^* nicht von der Temperatur abhängt:

$$\Delta U^* = \frac{R}{0{,}4343} \cdot \frac{d \log (\tau_0)_{Ret}}{d\,(1/T)} \quad [53]$$

Nach Gl. [53] wird also die Aktivierungsenergie in der Nähe der entsprechenden Übergangstemperaturen von der Temperatur abhängig, ein Befund, der mit Annahmen von Frenkel (22) übereinstimmt.

Die durch graphische Differentiation der Kurven in Abb. 42 an Hand der Beziehung [53] gewonnenen Werte von ΔU^* sind in Abhängigkeit von $1/T$ in Abb. 43 dargestellt**).

Die Aktivierungsenergien sind genügend weit oberhalb der Übergangstemperaturen konstant, mit Annäherung an die Übergangstemperaturen nehmen sie mehr oder weniger stark zu. Ein ähnliches Verhalten der Aktivierungsenergie wurde von Ferry, Grandine und Fitzgerald (16) beim Polyisobutylen gefunden. Zum Vergleich mit den experimentell ermittelten Aktivierungsenergien anderer Autoren wurden in Abb. 43 deren Werte ebenfalls eingetragen, soweit die zugehörigen Meßtemperaturen bekannt waren oder den angegebenen Kurven entnommen werden konnten**). Die Übereinstimmung mit den Werten der vorliegenden Arbeit ist in Anbetracht der verschiedenen Meßgrößen (dynamische Dielektrizitätskonstante, dynamischer Schubmodul, statischer Elastizitätsmodul) sehr gut.

Eine Zusammenstellung der oberhalb bestimmter Temperaturen t_G [° C] konstanten Aktivierungsenergien gibt Tab. 6. Die Temperaturen t_G, aufgefaßt als untere Grenztemperaturen eines ausgezeichneten Zustandes innerhalb des gummielastischen Bereiches, wurden aus den durch Ver-

*) Im eingefrorenen Bereich kann nach Ferry (17) näherungsweise reine (temperaturunabhängige) Energieelastizität vorausgesetzt werden; daher fällt die bei der Reduktion der Frequenzkurven im gummielastischen Bereich berücksichtigte Temperaturabhängigkeit der Moduln (Parallelverschiebung in Richtung der Ordinatenachse) fort.

**) Da die Voraussetzung $\Delta U^* = \text{const}$ in der Nähe von $T_{ü}$ nicht erfüllt ist, weichen die nach Gl. [53] berechneten Werte ΔU^* von den wahren Werten der Aktivierungsenergie etwas ab; die Abweichungen können jedoch hier, wie man zeigen kann, als klein angesehen werden.

**) Die von Fuoss (23) angegebenen Aktivierungsenergien wurden umgerechnet, da ihre Definition von der in dieser Arbeit gegebenen abweicht (s. hierzu auch (37)). Die Werte nach (46) wurden aus den dort mitgeteilten Ergebnissen ausgerechnet; für das Nebenmaximum des Polymethacrylsäuremethylesters ergeben sich nach (46) im Temperaturbereich 40 ... 90° C Aktivierungsenergien, die zwischen 50,7 und 22,6 kcal/Mol schwanken. Der in Tab. 6 angegebene Wert liegt ziemlich genau beim Durchschnitt dieser Grenzen.

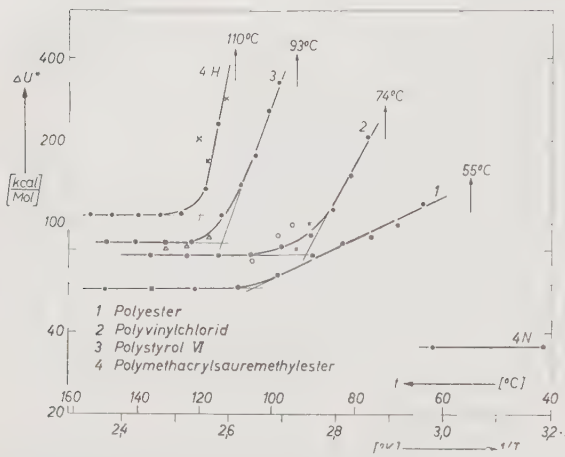


Abb. 43. Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie ΔU^* für vier hochpolymere Kunststoffe

Vergleichswerte:

Polyvinylchlorid (dyn. Diel.-Konstante):
* nach (23),
° nach (9);

Polystyrol VI (dyn. G-Modul):
Δ nach (27);

Polymethacrylsäuremethylester (stat. E-Modul):
× nach (46)

längerung der geradlinigen Äste der $\Delta U^*(1/T)$-Kurven (s. Abb. 43) gewonnenen Schnittpunkten ermittelt; sie sind ebenfalls in Tab. 6 angegeben. Der Vergleich von Tab. 6 mit Tab. 3 (Abschn. III, 3) zeigt eine gewisse Parallelität von t_G und $t\,(\eta_{max})$ für 5 Hz. Es liegt die Annahme nahe, daß die Temperatur t_G die untere Grenze des eigentlichen gummielastischen Bereiches angibt; oberhalb von t_G zeigt die Beweglichkeit der Kettensegmente in Abhängigkeit von der Temperatur das von der Eyringschen Theorie geforderte Verhalten. Darauf deutet ebenfalls hin, daß die Temperaturen des maximalen Anstiegs der $c_p(t)$-Kurven bei Hochpolymeren ca. 10 bis 20° C oberhalb der aus den zugehörigen $v\,(t)$-Kurven bestimmten Übergangstemperaturen liegen (Abb. 2; s. auch (4)).

Tabelle 6

$(\Delta U^*)\,t > t_G$ und t_G für vier hochpolymere Kunststoffe

Kunststoff	$(\Delta U^*)\,t > t_G$ $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}\right]$	t_G [° C]
Polyester	57,5	104
Polyvinylchlorid	77	91
Polystyrol VI	85,5	114
Polymethacrylsäure-methylester	107,5 (H)	120
	35,7 (N)	—

Die in Tab. 6 angegebenen Aktivierungsenergien werden im folgenden näher diskutiert. In Anbetracht der Unsicherheit des Faktors B in Gl. [47] (vgl. (54)) soll auf eine Angabe der zugehörigen Aktivierungsentropien und freien Aktivierungsenergien verzichtet werden.

2. *Molekulare Betrachtungen*

Bekanntlich werden die Relaxationserscheinungen im gummielastischen Bereich der Hochpolymeren mit der (begrenzten) Bewegungsfähigkeit von Kettensegmenten in Zusammenhang gebracht (Abschnitt I). Dabei wird im allgemeinen angenommen, daß die Kettensegmente im Mittel aus einer bestimmten, für jedes Material charakteristischen Zahl von Monomeren bestehen (s. etwa (81)). Hinweise dafür sind die großen Werte der Aktivierungsenergien, deren Einheitlichkeit für die Zeitkonstanten, sowie das Hervortreten bestimmter Bereiche in den Zeitkonstantenverteilungen (Abb. 40). Die „bevorzugte" Zahl monomerer Reste für ein Kettensegment kann beispielsweise dadurch gegeben sein, daß die Bewegungen der Monomeren am Anfang und am Ende des Segments gerade unabhängig voneinander werden. Für die Bewegung eines monomeren Restes wird dabei häufig eine durch die benachbarten Molekülketten behinderte Drehung um die in der Kette liegenden Valenzbindungen angenommen (s. z. B. (54)).

In einigen Arbeiten wurden bereits Abschätzungen für die Zahl der Monomeren im „bevorzugten" Kettensegment (Vorzugssegment) gegeben, die allerdings zum Teil erheblich voneinander abweichen (38, 61, 34, 80). Auf Grund neuerer theoretischer Ansätze wird nun im folgenden ebenfalls versucht, aus den Daten der vorliegenden Arbeit Aufschlüsse über die Zahl der Monomeren im Vorzugssegment, über die zwischenmolekularen (bewegungshindernden) Kräfte und über die Abstände benachbarter Fadenmoleküle zu gewinnen.

Für die spezifische Wärme einer geknäuelten Kette mit Rotationsmöglichkeit der Einzelglieder wurde von Scott und Tobolsky (67) die Beziehung

$$C_n = k \cdot n \left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\varepsilon}{2kT}\right)} \qquad [54]$$

hergeleitet; dabei bedeuten n die Zahl der Kettenglieder und ε die Wechselwirkungs-

energie eines Kettengliedes mit seiner Umgebung. Formal ähnliche Beziehungen ergeben sich in Spezialfällen aus Theorien von Teller und Weigert (69) und Montroll (49). Nach Gl. [54] nimmt c_n in Abhängigkeit von der Temperatur in Übereinstimmung mit den bisher bei Hochpolymeren vorliegenden Messungen der spezifischen Wärme ein Maximum an (s. Abb. 2). Die zugehörige Temperatur wurde im Teil 1 dieses Abschnittes näherungsweise mit t_G identifiziert. Geht man zur absoluten Temperatur T_G über, so liefert Gl. [54] die Bedingung:

$$\varepsilon/k\, T_G \approx 2{,}5 \qquad [55]$$

Da ferner die Wechselwirkungsenergie ε ein Maß für die maximale Potentialdifferenz bei der Rotation eines Kettengliedes ist und ΔU^* wiederum ein Maß für die Potentialschwelle bei der Bewegung eines Vorzugssegmentes sein soll, kann man versuchsweise

$$\varepsilon \cdot N_L \cdot n \approx (\Delta U^*)\, t > t_G \qquad [56]$$

setzen (N_L: Loschmidtsche Zahl, n: Zahl der Monomeren im Vorzugssegment). Die mit den Daten der Tab. 6 an Hand der Beziehungen [55] und [56] berechneten Werte ε und n sind in Tab. 7 zusammengestellt; hinzugenommen wurde das Polyisobutylen mit $t_G \approx -35°$ C und (ΔU^*) für $t > t_G \approx 20$ kcal/Mol (nach (16)). ε und n müssen als Mittelwerte aufgefaßt werden*).

Tabelle 7

Werte von ε und n für verschiedene Kunststoffe; Vergleichswerte aus der Literatur: a) Mark (45), b) Würstlin (s. in (54)), c) Ueberreiter und Kanig (73)**)

Kunststoff	ε [cal/Mol]	n***)	Molkohäsion a) [cal/Mol]	Z
Polyisobutylen	1190	17	560	—
Polyester	(1885)	(31)	—	—
Polyvinylchlorid	1820	42	1300	$\lesssim 50$ b)
Polystyrol VI	1935	44	2000	≈ 46 c)
Polymethacrylsäuremethylester	1965	55	—	—

Die beiden letzten Spalten der Tab. 7 enthalten Vergleichswerte aus der Literatur: die Molkohäsionen sind unter der Annahme einer Wechselwirkung mit vier benachbarten Fadenmolekülen, bezogen auf die monomere Einheit, berechnet, während die Werte Z aus Messungen physikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad als Grenzpolymerisationsgrade, oberhalb welcher die Eigenschaften molekulargewichtsunabhängig sind, ermittelt wurden. Tab. 7 zeigt, daß für n und Z die Übereinstimmung sehr gut ist. Die Werte ε und die Molkohäsionen stimmen dagegen nur größenordnungsmäßig überein. Das verwundert nicht sehr; denn einerseits stellen die angegebenen Molkohäsionen verhältnismäßig grobe Abschätzungen dar [68], andererseits ist der für ε benutzte Ansatz unter sehr vereinfachenden Annahmen gemacht worden*).

Eine weitere Aussage über die zwischenmolekularen Kräfte kann man nach theoretischen Überlegungen von Altenburg (2) aus den linearen Ausdehnungskoeffizienten flüssiger oder flüssigkeitsähnlicher Substanzen gewinnen. Unter der Voraussetzung, daß die van der Waalsschen Kräfte zwischen den Molekülen vorzugsweise durch Dispersionskräfte gegeben sind, erhält Altenburg für den linearen Ausdehnungskoeffizienten:

$$\alpha_l = \frac{7}{4}\,\frac{k}{\alpha}\,\frac{M^2}{\varrho^2 N_L}\,. \qquad [57]$$

Dabei ist α die Proportionalitätskonstante im Kraftansatz:

$$K(r) = -\frac{\alpha}{r^7}\,. \qquad [58]$$

Nimmt man näherungsweise die Anwendbarkeit der Beziehung [57] auf den gummielastischen Zustand der Hochpolymeren an, so ergeben sich mit den Werten α_l und ϱ nach Tab. 2 und den Molekulargewichten M der monomeren Reste (Tab. 1) die in Tab. 8 zusammengestellten Werte für α**). Für das Polyisobutylen wurden dabei die Werte $\alpha_l \approx 2.10^{-4}$ [1/° C] (nach (4)), $\varrho = 0{,}9125$ [g/cm³] (nach (76)) und $M = 56$ (nach (68)) verwendet.

Die vergleichsweise in Tab. 8 mitgeteilten Werte von α wurden für die verschie-

*) Wie weit die Rechnung für den (vernetzten) Polyester zulässig ist, sei dahingestellt; die zugehörigen Werte ε und n wurden in Tab. 7 in Klammern gesetzt.

**) Der in Tab. 7 angegebene Wert wurde aus den Meßkurven abgeschätzt.

***) Die Werte für n wurden sinngemäß auf ganze Zahlen abgerundet.

*) Nicht berücksichtigt werden z. B. Drehwinkelgrenzen und Drehwinkelabhängigkeiten des Potentials, sowie die Trägheitsmomente der rotierenden Gruppen.

**) ϱ_{20} und $\alpha_{l\,20}$ ($t > t_{\ddot{u}}$) müßten bei genauer Rechnung auf t_G bezogen werden; die Abweichungen sind jedoch gering. Der Polyester ist in Tab. 8 nicht enthalten, da die Strukturformel und das Molekulargewicht der zugehörigen monomeren Gruppe nicht bekannt waren

denen monomeren Reste (Tab. 1) aus den von Altenburg für organische Flüssigkeiten angegebenen Kraftkonstanten (a_i) einzelner Atomgruppen unter der Annahme der Additivität

$$\sqrt[3]{a} = \sum_i \sqrt[3]{a_i} \qquad [59]$$

berechnet. Sie sind etwas kleiner als die aus den Daten der vorliegenden Arbeit berechneten Kraftkonstanten, was ein Hinweis dafür sein kann, daß der Zusammenhalt benachbarter Moleküle im gummielastischen Zustand größer als im flüssigen ist.

Tabelle 8

Kraftkonstante a und Abstand benachbarter Ketten d für verschiedene Kunststoffe

Kunststoff	$a \cdot 10^{56}$ [dyn·cm^7] nach Gl. [57]	berechn. nach (85)	d [Å]	$\sqrt[3]{V_m}$ [Å]
Polyisobutylen	1,25	1,14	5,36	4,67
Polyvinylchlorid	0,67	0,61	4,54	4,21
Polystyrol VI	4,08	3,02	6,08	5,46
Polymethacrylsäuremethylester	2,74	2,25	5,68	5,20

Ermittelt man schließlich durch Integration von Gl. [58] das zugehörige „Dispersions"-Potential und setzt dieses versuchsweise für $r = d$ (d: mittlerer Abstand benachbarter Kettenmoleküle) mit dem Wechselwirkungspotential ε nach Gl. [55] gleich, so ergeben sich mit den Werten von ε und a nach Tab. 7 bzw. 8 die ebenfalls in Tab. 8 mitgeteilten Werte für d. Diese liegen durchaus in der richtigen Größenordnung, wie der Vergleich mit den Werten $\sqrt[3]{V_m}$ (V_m: Volumen des monomeren Restes, ermittelt aus der Dichte) zeigt; allerdings ist $\sqrt[3]{V_m}$ stets kleiner als d. Eine mögliche Erklärung wäre die, daß bei den monomeren Resten im allgemeinen die Ausdehnung in Kettenrichtung kleiner als senkrecht dazu ist. Eine eingehendere Betrachtung erübrigt sich jedoch in Anbetracht der für die Ermittlung von d benutzten rohen Abschätzung der Potentiale.

Immerhin sollte es bei genauerer Durchrechnung der hier skizzierten Überlegungen, die als Anregung aufzufassen sind, möglich sein, aus dem Relaxationsverhalten Hochpolymerer näheren Aufschluß über ihr molekulares Verhalten zu bekommen.

Den Herren Professor Dr. Grützmacher und Dr. Oberst, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für das freundliche Interesse und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung.

Insbesondere danke ich Herrn Dr. Oberst für viele wertvolle Hinweise und fördernde Diskussionen.

Zu Dank verpflichtet bin ich ebenfalls Herrn Professor Dr. Kohler, Braunschweig, und Herrn Dr. K. Wolf, Ludwigshafen, für anregende Diskussionen.

Den Firmen Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, und Röhm & Haas G. m. b. H., Darmstadt, danke ich für die freundliche Überlassung von Kunststoffproben, sowie der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft und der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt für die Gewährung von Forschungsstipendien.

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wird das dynamisch-elastische Verhalten von vier nicht weichgemachten hochpolymeren Kunststoffen, einem Polyester, Polyvinylchlorid, Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester, in Abhängigkeit von der Frequenz und der Temperatur untersucht.

Hierfür wurden zwei Meßmethoden entwickelt, die an Biegewellen stabförmiger Proben im Frequenzbereich 1 ... 10000 Hz den Realteil E' des komplexen Elastizitätsmoduls im Mittel auf etwa $\pm 3\%$ und den Verlustfaktor $\eta = E''/E'$ im Mittel auf etwa $\pm 5\%$ der Meßgrößen zu bestimmen erlauben. Durch Veränderung der Meßtemperatur von etwa 0° C bis in die Nähe der Fließtemperaturen der bei Zimmertemperatur eingefrorenen Kunststoffe wird neben dem glasig-amorphen Bereich der gesamte gummielastische unter Einschluß des Übergangsbereichs erfaßt. Die Lage der Übergangstemperaturen wird aus der Temperaturabhängigkeit des linearen Ausdehnungskoeffizienten ermittelt.

Alle Materialien zeigen im gummielastischen Bereich „verschmierte" Relaxationserscheinungen des dynamischen Elastizitätsmoduls E^* bzw. der Nachgiebigkeit $J^* = 1/E^*$. Durch Reduktion der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Frequenzkurven von E', E'', J' und J'' kann der Frequenzverlauf dieser Größen in einem Bereich von maximal 13 Zehnerpotenzen der Frequenz dargestellt werden.

Die zugehörigen Verteilungsfunktionen der Relaxations- und Retardationszeiten können unter Anwendung von Näherungsmethoden aus je zwei voneinander unabhängigen Meßgrößen ermittelt werden; die gute Übereinstimmung zeigt, daß die erzielte Meßgenauigkeit und die Güte der Näherungen im vorliegenden Fall ausreichen. Das wird im Spezialfall durch eine Kontrollrechnung (Ermittlung der Meßgrößen aus der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten des Polyesters) bestätigt. Untereinander sind die Verteilungsfunktionen der untersuchten Kunststoffe sehr ähnlich; ihr Verlauf wird diskutiert.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Frequenzkurven der Meßgrößen werden die Aktivierungsenergien

der relaxierenden Mechanismen im Sinne der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit gewonnen. Für alle Kunststoffe erreicht die Aktivierungsenergie in der Nähe der Übergangstemperatur sehr große Werte; mit steigender Temperatur nimmt sie ab und bleibt oberhalb einer für jeden Stoff charakteristischen Temperatur praktisch konstant. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese Temperatur die untere Grenze des eigentlichen gummielastischen Bereiches ist.

An Hand neuerer theoretischer Ansätze wird versucht, Aussagen über das molekulare Verhalten der untersuchten Hochpolymeren im gummielastischen Bereich zu machen. Die berechneten Werte für die mittlere Zahl monomerer Reste je relaxierendem Mechanismus (Kettensegment), für den Abstand und die Wechselwirkungsenergie zwischen den monomeren Resten benachbarter Kettenmoleküle werden in den erwarteten Größenordnung gefunden.

Literatur

1) Alfrey, T., Mechanical Behavior of High Polymers (= High Polymers, Vol. VI) (New York 1948).
2) Altenburg, K., Kolloid-Z. **117**, 153 (1950).
3) Bischoff, J., E. Catsiff und A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3378 (1952).
4) Boyer, R. F. und R. S. Spencer, J. Appl. Phys. **15**, 398 (1944).
5) Broens, O. und F. H. Müller, Kolloid-Z. **119**, 45 (1950).
6) Buchdahl, R. und L. E. Nielsen, J. Appl. Phys. **21**, 482 (1950).
7) Catsiff, E. und A. V. Tobolsky, J. Appl. Phys. **25**, 145 (1954).
8) Cole, K. S. und R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9**, 341 (1941).
9) Davies, J. M., R. F. Miller und W. F. Busse, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 361 (1941).
10) Debye, P., Polare Molekeln (Leipzig 1929).
11) Dillon, J. H., I. B. Prettyman und G. L. Hall, J. Appl. Phys. **15**, 309 (1944).
12) Ehrenfest, P., Comm. Leiden, Suppl. **75b**, 217 (1933).
13) Ferry, J. D., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3746 (1950).
14) Ferry, J. D., W. M. Sawyer und G. V. Browning, J. Appl. Phys. **21**, 513 (1950).
15) Ferry, J. D. und M. L. Williams, J. Colloid Sci. **7**, 347 (1952).
16) Ferry, J. D., L. D. Grandine und E. R. Fitzgerald, J. Appl. Phys. **24**, 911 (1953).
17) Ferry, J. D. und E. R. Fitzgerald, J. Colloid Sci. **8**, 224 (1953).
18) Fitzgerald, E. R. und J. D. Ferry, J. Colloid Sci. **8**, 1 (1953).
19) Fitzgerald, E. R. und R. F. Miller, J. Colloid Sci. **8**, 148 (1953).
20) Flory, P. J. und J. Rehner, J. Chem. Phys. **11**, 512 (1943).
21) Fox, T. G. und P. J. Flory, J. Appl. Phys. **21**, 581 (1950).
22) Frenkel, J., Kinetic Theory of Liquids (London 1946).
23) Fuoss, R. M., J. Amer. Chem. Soc. **63**, 369 und 378 (1941).
24) Fuoss, R. M. und J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 385 (1941).
25) Gäth, R., Kunststoffe **41**, 1 (1951).
26) Gevers, M., Philips Res. Rep. **1**, 197, 279, 361, 447 (1936).
27) Grandine, L. D. und J. D. Ferry, J. Appl. Phys. **24**, 679 (1953).
28) Haar, D. ter, J. Polymer. Sci. **6**, 247 (1951).
29) Heyboer, J., P. Dekking und A. J. Stavermann (Oxford 1953).
30) Jacobi, H. R., Kunststoffe **43**, 9 (1953).
31) James, H. M. und E. Guth, J. Polymer. Sci. **4**, 153 (1949).
32) James, H. M., J. Chem. Phys. **21**, 1039 (1953).
33) Jenckel, E., Z. Elektrochemie **43**, 796 (1937).
34) Jenckel, E., Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).
35) Jenckel, E. Kolloid-Z. **120**, 160 (1951).
36) Kalähne, A., Grundzüge der mathematisch-physikalischen Akustik I u. II (Leipzig 1913).
37) Kauzmann, W., Rev. Mod. Phys. **14**, 12 (1942).
38) Kauzmann, W., und H. Eyring, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3113 (1940).
39) Kirkwood, J. G., J. Chem. Phys. **14**, 51 (1946).
40) Kirkwood, J. G. und R. M. Fuoss, J. Chem. Phys. **9**, 329 (1941).
41) Kuhn, W., Angew. Chemie **51**, 640 (1938).
42) Kuhn, W., O. Künzle und A. Preissmann, Helv. Chim. Acta **30**, 307, 464 (1947).
43) Kuhn, W., und O. Künzle, Helv. Chim. Acta **30**, 839 (1947).
44) Laidler, K. J. und H. Eyring, The Theory of Rate Processes (New York 1941).
45) Mark, H. und A. V. Tobolsky, (= High Polymers, Vol. II). Physical Chemistry of High Polymeric Systems (New York 1950).
46) McLoughlin, J. R. und A. V. Tobolsky, J. Colloid Sci. **7**, 555 (1952).
47) Meixner, J., Kolloid-Z. **134**, 3 (1953).
48) Meyer, K. H. und C. Ferri, Helv. Chim. Acta **18**, 570 (1935).
49) Montroll, E. W., J. Chem. Phys. **9**, 706 (1941).
50) Mooney, M., W. E. Wolstenholme und D. S. Villars, J. Appl. Phys. **15**, 324 (1944).
51) Müller, F. H., Angew. Chemie **53**, 425 (1940).
52) Müller, F. H., Kolloid-Z. **96** 325 (1941).
53) Müller, F. H., Kolloid-Z. **120**, 119 (1951).
54) Müller, F. H. und Chr. Schmelzer, Erg. exakt. Naturwiss. **25**, 359 (1951).
55) Müller, F. H., Kolloid-Z. **134**, 77 (1953).
56) Nolle, A. W., J. Appl. Phys. **19**, 753 (1948).
57) Nolle, A. W. und S. C. Mowry, J. Acoust. Soc. Amer. **20**, 432 (1948).
58) Nolle, A. W., J. Polymer. Sci. **5**, 1 (1950).
59) Oberst, H. und W. Pischel, Piezoelektric Accelerometers of Directional Selectivity for Analyzing Sound Fields in Solid Structures — (London: DSIR-Report 1950) (unveröffentlicht).
60) Oberst, H. und K. Frankenfeld, Acustica **2**, Beiheft 4 AB 181 (1952).
61) Powell, R. E., C. R. Clark und H. Eyring, J. Chem. Phys. **9**, 268 (1941).
62) Powles, J. G., Proc. Phys. Soc. B **64**, 81 (1951).
63) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952).
64) Schmieder, K. und K. Wolf, Kolloid-Z. **134**, 149 (1953).
65) Schwarzl, F., Physica **17**, 830, 923 (1951).
66) Schwarzl, F. und A. J. Stavermann, Appl. Scientific Res. A **4**, 127 (1953).
67) Scott, K. W. und A. V. Tobolsky, J. Colloid Sci. **8**, 465 (1953).
68) Stuart, H. A., Die Struktur des freien Moleküls (= Physik der Hochpolymeren I) (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952).
69) Teller, E. und K. Weigert, Nachr. Gesellsch. Wiss. Math.-Phys. Klasse (Göttingen 1933), 218.

70) Tobolsky, A. V., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3786 (1952).
71) Tobolsky, A. V., I. B. Prettyman und J. H. Dillon, J. Appl. Phys. **15**, 380 (1944).
72) Treloar, L. R. G., The Physics of Rubber Elasticity (London 1949).
73) Ueberreiter, K. und G. Kanig, Z. Naturforschg. **6a**, 551 (1951).
74) Ueberreiter K. und E. Otto-Laupenmühlen, Kolloid-Z. **133**, 26 (1953).
75) Wagner, K. W., Arch. Elektrotechn. **3**, 83 (1914).
76) Wiley, R. H., Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **38**, 959 (1946).
77) Williams, M. L. und J. D. Ferry, J. Polymer Sci. **11**, 169 (1953).
78) Wolf, K., Kunststoffe **41**, 89 (1951).
79) Würstlin, F., Z. Elektrochemie **48**, 311 (1942).
80) Würstlin, F., Z. angew. Physik **2**, 131 (1950).
81) Würstlin, F., Kolloid-Z. **120**, 84 (1951).
82) Yager, W. A., Physics **7**, 434 (1936).

Aus dem Institut für Ernährungsforschung, Potsdam-Rehbrücke

Das Altern und die „Retrogradation" von Stärkelösungen. 1. Mitt.

Von M. Ulmann

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. September 1954)

Inhaltsübersicht

1. Einführung
2. Das äußere Erscheinungsbild der „Retrogradation"
3. Zusammensetzung der flüssigen Phase einer alternden Stärkelösung
4. Zusammensetzung des ausfallenden Anteiles einer alternden Stärkelösung
5. Abbauerscheinungen bei der Alterung von Stärkelösungen
6. Die Bodensatzbildung beim Ausfrieren von Stärkelösungen
7. Schlußbetrachtungen
Zusammenfassung
Literatur

1. *Einführung*

Bei Stärkelösungen hat man stets mit Alterungserscheinungen zu rechnen. Oft wird dieses übersehen, und so sind Erscheinungen der Alterung und der „Retrogradation" häufig der Ursprung von verschiedenen Irrtümern bei Stärkeuntersuchungen gewesen.

Nachdem L. Maquenne (1) den Ausdruck der „Retrogradation" geprägt hatte, worunter die Rückkehr einer gelösten oder verkleisterten Stärke im Laufe der Zeit zum nativen Zustand, beziehungsweise die Bildung einer gegenüber fermentativen Einwirkungen von Malzauszügen resistenten Stärkeform verstanden wurde, hat der Begriff der „Retrogradation" in Abhängigkeit von den jeweiligen Anschauungen über den Aufbau der Stärke mannigfaltige Verallgemeinerungen und auch Umdeutungen erfahren. Öfters wurde er auch nur als Verlegenheitsausdruck gebraucht für Alterungserscheinungen oder für das Auftreten von Trübungen und Niederschlägen in Stärkelösungen, für die man keine exakte Erklärung wußte. Verschiedentlich wurde die Einführung des Wortes „Retrogradation" überhaupt für überflüssig gehalten (2).

Ganz allgemein werden mit „Retrogradation" Erscheinungen bezeichnet, welche die Stärke oder ihre Lösungen bei Lagerung oder längerem Stehen zeigen, wobei in erster Linie an ein Trübwerden der Lösungen und an das Ausfallen von Stärkeanteilen aus Lösungen gedacht wird. Woraus jedoch die ausgefallenen Stärkebestandteile bestehen, aus welchen Anteilen des ursprünglichen Stärkekornes oder aus welchen Umwandlungsprodukten derselben, hierüber besteht noch keine einheitliche Auffassung. Erst in neuerer Zeit (3) ist verschiedentlich darauf hingewiesen worden, daß es sich beim Retrogradieren von Stärkelösungen unter bestimmten Bedingungen häufig um das Ausfallen von Amylose handelt. In den meisten Fällen, wo Retrogradationserscheinungen beobachtet wurden, blieb diese Frage jedoch ungeklärt. Stärken verschiedener pflanzlicher Herkunft verhalten sich naturgemäß beim Stehen ihrer Lösungen verschieden.

Eine eindeutige Antwort auf alle mit der „Retrogradation" zusammenhängenden Fragen war kaum zu erwarten, solange über die Zusammensetzung und die Bestandteile des Stärkekornes selbst nicht völlige Klarheit herrschte. Erst nachdem K. H. Meyer endgültig das Vorliegen von zwei sich grundsätzlich voneinander unterscheidenden Komponenten der Stärke, der Amylose und dem Amylopektin nachgewiesen hatte, bestand Aussicht, die Erscheinungen der Retrogradation mit mehr Erfolg behandeln zu können. Hierbei handelt es sich nicht nur um die Aufklärung der Zusammensetzung der aus Stärkelösungen bei längerem Stehen unter verschiedenen Bedingungen ausfallenden Produkte, sondern es ist von theoretischem und praktischem Interesse, in sämtliche mit dem Altern einer Stärkelösung in derselben vor sich gehende Veränderungen Einblick zu gewinnen, unter sorgfältiger Auseinanderhaltung der zeitlich erfolgenden Änderungen beider Grundbestandteile der Stärke, der Amylose und des Amylopektin.

Letzteres ist natürlicherweise nur möglich bei Anwendung von Methoden, die Amylose und Amylopektin nebeneinander nachzuweisen oder zu erkennen gestatten

und darüber hinaus womöglich auch Einblicke in die kolloidchemische Zustandsänderungen der Stärkelösungen gewähren. Aus diesen Gründen kommt der Stärkechromatographie auf einer Al_2O_3-Säule ganz besondere Bedeutung zu, da sie es ermöglicht, nicht nur mannigfaltige Einblicke in die Lösungszustände einer Stärkelösung zu gewinnen, sondern vor allen Dingen auch gestattet, in einfacher Weise Amylose und Amylopektin eindeutig nebeneinander nachzuweisen, wie auch eventuelle Veränderungen dieser beiden Stärkebestandteile, beispielsweise Abbauerscheinungen, zu erkennen.

Die Fähigkeit einer sauren Al_2O_3-Säule, aus einer verdünnten Stärkelösung nur das Amylopektin zu adsorbieren, während die Amylose das saure Al_2O_3 passiert und auf basischem Al_2O_3 festgehalten wird, wurde schon früher für die Beantwortung verschiedener Stärkeprobleme herangezogen (4). Hierbei wurden die auf der Al_2O_3-Säule getrennt adsorbierten Moleküle der Amylose und des Amylopektin durch ihre farbigen Komplexe mit Jod sichtbar gemacht. Darüber hinaus geben Stärkechromatogramme häufig Hinweise auf das Vorliegen von Assoziaten oder labilen kolloidchemischen Zuständen in Stärkelösungen (5). Schließlich wiesen chromatographische Untersuchungen auf die leichte Veränderlichkeit sowohl der Makromoleküle der Amylose (6), wie auch des Amylopektins (7) unter dem Einfluß äußerer Faktoren hin, die sich in einer charakteristischen Änderung der Adsorption dieser Moleküle auf der Al_2O_3-Säule zu erkennen gibt.

Die auf dem Gebiet der Stärkechromatographie gesammelten Erfahrungen ließen es als aussichtsreich erscheinen, die chromatographische Untersuchungsmethode auch auf die Probleme der Alterung und der „Retrogradation" von Stärkelösungen anzuwenden, was sich auch bestätigte. So ergab die chromatographische Untersuchung und zeitliche Verfolgung von Alterungserscheinungen in verdünnten Kartoffelstärkelösungen mit Hilfe einer sauerbasischen Al_2O_3-Säule, daß man es hier mit mehreren, verschiedenen, gleichzeitig ablaufenden Prozessen zu tun hat. Neben einer Auseinanderfraktionierung der Makromoleküle oder Aggregate des Amylopektins und der Amylose und nur teilweise reversiblen kolloidchemischen Veränderungen des an sich instabilen Systems einer nativen Stärkelösung mit der Zeit hat man es außerdem noch mit weiteren irreversiblen, wesentlichen Änderungen der Konstitution der Moleküle des Amylopektins und der Amylose zu tun. Abgesehen davon hat man stets mit Abbauerscheinungen zu rechnen.

Die nachstehend gebrachten Versuchsergebnisse wurden unter Verwendung von Kartoffelstärke gewonnen, doch dürften sich die Alterungsverhältnisse bei Stärken anderer pflanzlicher Herkunft hiervon prinzipiell nicht unterscheiden.

2. *Das äußere Erscheinungsbild der „Retrogradation"*

Bekanntlich retrogradieren Stärkelösungen um so schneller, je konzentrierter sie sind, es treten in ihnen Trübungen auf, die mit der Zeit unter bestimmten Bedingungen zu einem dicht ausfallenden Niederschlag führen. Um ein möglichst eindeutiges Bild über die bei retrogradierenden Stärkelösungen vor sich gehenden Veränderungen zu erhalten, wurde Wert auf einen langsameren Ablauf der zu erwartenden Erscheinungen gelegt und daher mit nur 1prozentigen Lösungen gearbeitet. Die zu den nachstehenden Untersuchungen der retrogradierenden Stärke verwendeten Lösungen von Kartoffelstärke sind durch 5 Minuten lange Verkleisterung einer handelsüblichen Kartoffelstärke bei Siedetemperatur (10 g Stärke in 1 Ltr. Wasser) erhalten worden. Zur Erhöhung der Haltbarkeit wurden dieselben mit einer Spur Toluol versetzt und die solcherart vorbereiteten Lösungen in verschlossenen Standflaschen sich selbst überlassen.

Es wurden im ganzen 4 gesonderte Retrogradationsversuche zu verschiedenen Zeiten angesetzt und deren Beobachtung und Untersuchung jeweils bis 70 Tage lang durchgeführt. Sämtliche Versuche erbrachten einander entsprechende Resultate, wenn auch, was nicht anders zu erwarten war, der zeitliche Ablauf der Erscheinungen nicht bei allen Versuchsansätzen der ganz gleiche war. Unter den angewandten Versuchsbedingungen zeigten die angesetzten 1%igen Kartoffelstärkelösungen anfangs ein leicht opakes Aussehen, sie waren jedoch durchsichtig. Erst nach etwa 10 Tagen begannen sie, leicht trübe zu werden, und wurden bald milchigweiß. Die Undurchsichtigkeit vertiefte sich immer mehr, und nach frühestens 30—40 Tagen beob-

achtete man das Auftreten von Schichten und ein langsames Niedersinken von ausgefallenen Stärkeanteilen, die im unteren Teil der Lösung zu einem immer dichter werdenden Niederschlag führen, der sich allmählich zu Boden setzt. Es ist dieses ein Erscheinungsbild, wie es ähnlich auch von anderen Seiten beschrieben worden ist und wie es in Abb. 1 wiedergegeben wird. Man hat es äußerlich mit dem Auftreten einer festen Phase zu tun, was für ein Auseinanderfraktionieren verschiedener Stärkeanteile spricht, jedoch nicht beweisend ist. Es kann sich ebenso gut um ein Ausfallen von Stärkeanteilen in gleicher Zusammensetzung, wie sie in der Lösung vorliegen, handeln. Zur Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse wurde die flüssige Phase der retrogradierenden Stärkelösung und die aufgetretene feste Phase gesondert einer

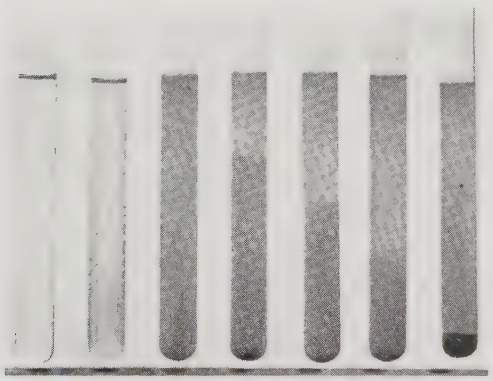


Abb. 1. Äußeres Erscheinungsbild der „Retrogradation“ einer 1%igen Kartoffelstärkelösung im Verlaufe von 10 bis 70 Tagen.

chromatographischen Untersuchung unterzogen. Es wurden jeweils nach bestimmten Zeiten Proben der Lösung, wie auch Proben des Niederschlages auf chromatographischem Wege auf ihren Gehalt hin an Amylopektin und Amylose untersucht.

3. *Zusammensetzung der flüssigen Phase einer alternden Stärkelösung*

Für die Untersuchung der flüssigen Phase einer alternden Lösung von Kartoffelstärke auf das Vorliegen von Amylose und Amylopektin hin wurden laufend nach jeweils einer bestimmten Anzahl von Tagen 5 ccm aus den 1000 ccm der angesetzten 1%igen Versuchslösung entnommen, diese 15 min lang zur Entfernung eventueller gröberer Trübungsanteile zentrifugiert (U = 3500) und auf das 10fache mit destilliertem Wasser verdünnt. Mit 5 ccm der solcherart gewonnenen 0,1%igen Lösung wurde gleich anschließend unter Verwendung einer sauer-basischen Al_2O_3-Säule*) und anschließender Durchgabe von J-JK-Lösung in üblicher Weise ein Chromatogramm hergestellt.

Die Lösungen waren nach dem Zentrifugieren meist noch leicht opak, was jedoch die hiermit erhaltenen Chromatogramme nicht weiter beeinflußt. Kurzes Erhitzen (5 min) solcher Lösungen, wodurch sie geklärt werden können, verändert sie nicht weiter; das chromatographische Bild zeigt nur eine geringe Zunahme der blauen Zone, bleibt jedoch sonst praktisch das gleiche.

Vorversuche hatten gezeigt, daß aus verschiedenen Höhen einer alternden 1%igen Stärkelösung entnommene Proben, besonders nach längerem Stehen der Versuchslösung, wesentliche Unterschiede zeigen. Daher wurden, um ein klares Bild von den Vorgängen innerhalb der flüssigen Phase der alternden Stärkelösung zu erhalten, Proben sowohl von den oberen Lösungsschichten wie auch vom Boden des Versuchsgefäßes für die chromatische Untersuchung herangezogen.

Bemerkt sei, daß das des öfteren zur Charakterisierung von Stärkelösungen angewandte Jodverfahren, das heißt ein Vergleich der nach Zugabe von J-JK-Lösung zu der zu untersuchenden Stärkelösung auftretenden blauen, violetten, roten oder braunen Farbtöne, im Falle von alternden Stärkelösungen völlig versagt. Wie die Angaben der linken Seite der Tabelle 1 zeigen, gleichen sich praktisch die aus den oberen und unteren Schichten einer alternden Stärkelösung entnommenen Proben, nach Abzentrifugieren ausgefallener Anteile, in der Farbgebung mit Jod. Auch findet man keine größeren Unterschiede im Verlaufe der Zeit. Man erhält blaue Farbtöne, die in den ersten Tagen nur dunkler sind als späterhin. Erst nach recht langer Zeit, nach etwa 70 Tagen, beobachtet man nach Jodzugabe zur flüssigen Phase der unteren Lösungsschichten das Auftreten blauvioletter Töne, in den oberen Schichten tritt blauviolett noch viel später auf. Gegenüber diesem recht unbefriedigenden Jodverfahren, dessen Unterlegenheit im Vergleich mit

*) Das Al_2O_3 war ein käufliches Produkt der Fa. „Chemische Fabrik Dölau“ (VEB Dölau/Thür.), das gegenüber anderen Al_2O_3-Präparaten im Falle der Stärkechromatographie mannigfaltige Vorteile besitzt.

einer primären chromatographischen Trennung der Bestandteile einer Stärkelösung mit nachfolgender Zugabe einer verdünnten J-JK-Lösung schon früher (8) aufgezeigt worden war, erzielt man mit letzterem Arbeitsverfahren, wie anschließend gezeigt wird, grundlegende Einblicke in bei der „Retrogradation" mit der Zeit vor sich gehende Veränderungen im Bestande der verschiedenen Schichten einer Stärkelösung.

Während nach 10 Tagen Stehen einer 1%igen Stärkelösung praktisch noch keine chromatographischen Unterschiede in den aus den oberen und aus den unteren Teilen der Lösung entnommenen Proben hervortreten, erkennt man nach etwa 20 Tagen schon deutliche Unterschiede, die sich mit der Zeit immer mehr vertiefen, um dann nach längerer Zeit wieder geringer zu werden. Die im Verlaufe von 70 bzw. 140 Tagen in den verschiedenen Teilen in einer Stärkelösung vor sich gehenden Veränderungen sind, soweit sie chromatographisch durch die Höhe der Zonen und der Farbgebung derselben mit Jod hervortreten, in der rechten Hälfte der Tabelle 1 den Ergebnissen der erwähnten Jodversuche vergleichend gegenübergestellt. Deutlich tritt das differenzierende Bild, das die Stärkechromatographie gegenüber der einfachen Jodmethode bietet, hervor. Während beispielsweise nach 30 Tagen Versuchsdauer das alte Jodverfahren keine Unterschiede in den aus den oberen und den unteren Lösungsschichten entnommenen Proben erkennen läßt, weisen die Chromatogramme beider Proben charakteristische Unterschiede auf. Die Probe aus der oberen Lösungsmittelschicht zeigt eine hellviolette und eine violettblaue Zone, die Probe aus unteren Schichten dagegen vier verschiedene Zonen. Weiter unten wird auf diese Verhältnisse noch näher eingegangen werden. Zur Trennungsschärfe der einzelnen Zonen der Chromatogramme ist zu bemerken, daß die Übergänge von farbigen, dunkleren Zonen zu helleren gut zu erkennen sind. Weniger scharf sind die Übergänge von hellfarbigen Zonen zu farblosen, von Stärkeanteilen nicht besetzten Al_2O_3-Schichten. Verwischte Übergänge treten auch bei Vorliegen von Abbauprodukte charakterisierenden rötlichen Zonen auf. Letztere Tatsachen weisen darauf hin, daß verwischte Zonengrenzen mit einer mehr oder weniger starken Polymolekularität der Stärkeanteile zusammenhängen dürften.

Zur leichteren Übersicht über die in der flüssigen Phase einer alternden Kartoffelstärkelösung beobachteten Änderungen sind in Abb. 2 die gewonnenen Chromatogramme schematisch wiedergegeben. Es handelt sich hier um Chromatogramme von Lösungsproben, die nach jeweils 10 Tagen sowohl oben wie auch unten aus der Versuchslösung entnommen worden waren. Diesen Proben ist das Chromatogramm der Ausgangslösung vorangestellt. Ersteres Chromatogramm zeigt auf dem oberen, sauren Säulenteil, von oben beginnend, eine schmale, dunkelblauviolette und eine ihr folgende längere, hellviolette Zone. Auf Grund früherer Untersuchungen gehört

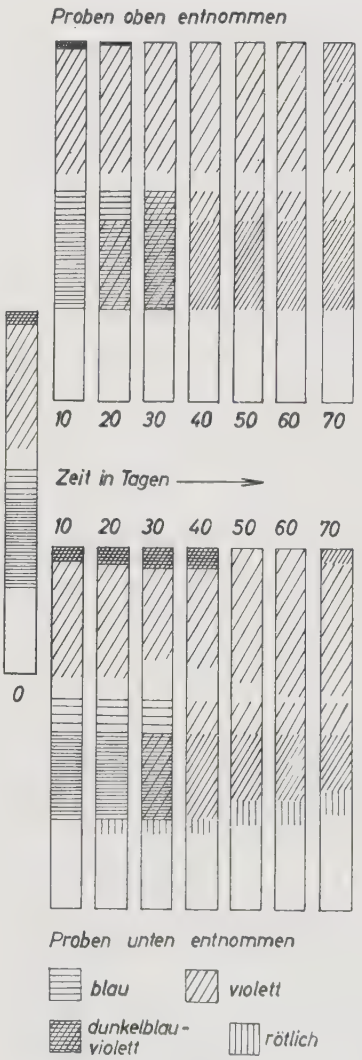


Abb. 2. Schematische Darstellung der zeitlichen Änderung der Chromatogramme der flüssigen Phase einer alternden Stärkelösung (1%); Probeentnahme oben und unten.

Tabelle 1

„Retrogradation" einer Kartoffelstärkelösung. Vergleich des alten Jodverfahrens mit den Ergebnissen der Stärkechromatogramme.

Zeit in Tagen	Farbe der Retrogradationslösung nach Jod-Zugabe:		Chromatogramme von auf 0,1% verdünnten, retrogradierenden 1%igen Lösungen											
			Lösung entnommen											
			oben						unten					
			Al_2O_3 — Säulenteil						Al_2O_3 — Säulenteil					
			sauer		basisch				sauer		basisch			
	Lösung entnommen		dunkelblau-violett	hellviolett	blau	violettblau	violett	rötlich	dunkelblau-violett	hellviolett	blau	violettblau	violett	rötlich
	oben	unten	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
0	dunkelblau	dunkelblau	6	38	40	—	—	—	6	38	40	—	—	—
10	dunkelblau	dunkelblau	2	42	40	—	—	—	2	42	40	—	—	—
20	blau	blau	—	44	40	—	—	—	4	40	40	—	—	4
30	blau	blau	—	44	—	40	—	—	6	38	—	40	—	4
40	blau	blau	—	44	—	—	40	—	6	38	—	—	40	4
50	blau	blau	—	44	—	—	40	—	—	44	—	—	34	8
60	blau	blau	—	44	—	—	40	—	—	48	—	—	34	8
70	blau	blau-violett	—	44	—	—	40	—	—	48	—	—	30	8
↓														
140	blau-violett	violett-blau	—	60	—	—	24	6	—	54	—	—	11	18

erstere Zone höheren Amylopektinaggregaten, die noch dem nativen Stärkeaufbau entstammen, an, während die ihr folgende Zone den übrigen vorliegenden Amylopektinmengen entspricht. Nach einigen Millimetern von durch Stärkeanteile nicht besetzter Al_2O_3-Säule (farblos) tritt auf dem anschließenden basischen Säulenteil die blaue Zone der Amylose auf, hellblau auf dem neutralen Zwischengebiet zwischen sauer und basisch und gleich anschließend blau auf dem basischen Al_2O_3.

Betrachtet man vergleichend die Chromatogramme der aus den oberen Lösungsschichten der retrogradierenden Stärkelösung nach jeweils 10 Tagen fortlaufend entnommenen Proben, so sieht man, daß auf dem oberen, sauren Teil der Al_2O_3-Säule die schmale, dunkelblauviolette Zone bald verschwindet; die beiden blauen Amylosezonen auf dem unteren, basischen Säulenteil nehmen eine immer stärker werdende violette Färbung an, bis das Blau der Amylose schließlich überhaupt nicht mehr zu sehen ist und man es nur noch mit violetten Amylopektinzonen zu tun hat. Alle diese chromatographisch hervortretenden Veränderungen im Bestande der oberen Lösungsschichten der retrogradierenden Stärkelösung weisen deutlich auf einschneidende Veränderungen im Rahmen des betrachteten Systems hin. Sowohl der Amylopektinanteil, der in Form von höheren Aggregaten in der Ausgangslösung vorgelegen hatte, wie auch die Amylose sind während des Retrogradationsprozesses aus den oberen Schichten der Versuchslösung verschwunden. Gleichzeitig ist, außer diesem kolloidchemischen oder Entmischungsvorgang, aus den zeitlichen Veränderungen der Chromatogramme eine chemische, bzw. strukturelle Veränderung des Amylopektins zu erkennen, die sich in veränderten Adsorptionsverhältnissen des Amylopektins

ausdrückt. Das Amylopektin der Ausgangslösung wurde nur auf dem oberen, sauren Teil der Al_2O_3-Säule adsorbiert, während das Amylopektin der 70 Tage gestandenen Lösung zum Teil das saure Al_2O_3 passiert und dann auf dem unteren basischen Säulenteil adsorbiert wird.

Eine ganz gleichartige adsorptionsmäßige Veränderung des Amylopektins wurde seinerzeit bei der Untersuchung verschiedener aus dem Stärkeverbande isolierter Amylopektinpräparate festgestellt. Es hatte sich gezeigt (7), daß je weniger schonend die Methode der Abtrennung und Isolierung des Amylopektin aus der Stärke war, desto größere Mengen des Ursprungsamylopektin ähneln im adsorptionsmäßigen Verhalten der Amylose, die bekanntlich eine saure Al_2O_3-Säule passiert und auf dem basischen Al_2O_3 adsorbiert wird. Chemische Veränderungen des Amylopektin in einer sich selbst überlassenen Stärkelösung entsprechen demnach den chemischen Veränderungen desselben beim Versuch, dieses aus dem Stärkeverbande zu isolieren. Wohl bleibt das Auftreten der violetten Farbe bei der Komplexbildung mit Jod bestehen, aber das adsorptionsmäßige Verhalten gegenüber Al_2O_3 hat eine wesentliche Änderung erfahren.

Eine vergleichende Betrachtung der aus den unteren Schichten einer retrogradierenden Stärkelösung nach jeweils 10 Tagen entnommene Probe zeigt deutliche Unterschiede gegenüber Proben aus oberen Lösungsschichten, aber auch verschiedenes Gleichartige. Die dunkelblau-violette, von höheren Amylopektinanteilen herrührende Zone auf dem oberen sauren Säulenteile nimmt bis etwa zum 40. Tage an Höhe zu, was auf ein allmähliches Niedersinken und damit Anreichern dieser Anteile in den unteren Lösungsschichten hinweist. Bei noch längerem Stehen der retrogradierenden Lösung beobachtet man diese höheren Amylopektinaggregate nicht mehr, was mit deren Auseinanderfall zu kleineren Bruchstücken in Zusammenhang stehen dürfte. Auf weitere, andersartige Abbauerscheinungen weist auch das Längerwerden der hellvioletten Zonen hin und das Auftreten einer rötlichen Zone im unteren Teile des basischen Teiles der Al_2O_3-Säule. Die nach 140 Tagen aufgenommenen Chromatogramme zeigen im Vergleich zu den früheren Chromatogrammen deutlich die Richtung, in der sich die Änderungen der Zonenhöhe und damit der Amylopektinabbau bewegt.

Die Amylose verhält sich in den oberen und unteren Schichten der Stärkelösung ganz gleich. Wie aus den oberen Schichten der Lösung entnommene Proben, so lassen auch solche aus unteren Schichten ein baldiges Verschwinden der Amylosenanteile, die immer vollständiger in fester Form aus der Lösung ausfallen, erkennen. Statt durch Amylose wird der untere basische Teil der Al_2O_3-Säule von Formen des Amylopektins belegt, die sich im Verlaufe der Zeit aus dem ursprünglichen Amylopektin gebildet haben, was auch schon aus den Chromatogrammen von Proben aus oberen Schichten der Lösung abzulesen war.

Es war schon darauf hingewiesen worden, daß das alte Jodverfahren zur Charakterisierung von Stärkelösungen, wie die Zusammenstellung der Tab. 1 zeigt, im Falle retrogradierender Stärkelösungen vollständig versagt. Am auffälligsten ist, daß auch bei den 60 Tage und auch noch länger gestandenen Lösungen eine Jodzugabe zur zentrifugierten Lösung zu blauen Tönen führt, obschon auf Grund chromatographischer Untersuchungen in der Lösung fast nur noch Amylopektin vorliegt und man demnach violette Farbtöne erwarten sollte. Berücksichtigt man jedoch, daß die für die Jodprobe verwendeten Lösungen auch nach Zentrifugieren durch suspendierte feine Amylosepartikel ein leicht opakes Aussehen zeigen, so dürften diese der Anlaß der Blaufärbung sein. Außerdem ist bekannt, daß kleine Blaumengen auch recht große Violettmengen überlagern können. Bei den Chromatogrammen stören suspendierte feste Amyloseteilchen nicht, da diese auf der Oberfläche der Al_2O_3-Säule durch Filterwirkung zurückgehalten werden.

Zusammenfassend folgt aus der chromatographischen Untersuchung der flüssigen Phase der retrogradierenden Stärkelösung in Bezug auf vorliegende Anteile von Amylose und Amylopektin, daß man es beim Retrogradationsprozeß außer mit kolloidchemischen auch mit chemischen Veränderungen innerhalb des Stärkesystems zu tun hat. Die Amylosemoleküle treten im Gesamtvolumen der Lösung zu größeren Aggregaten zusammen, zu festen Teilchen, die mit der Zeit aus der Lösung ausfallen, niedersinken und durch Zentrifugieren abgetrennt werden können. Amylose ist schließlich in der Lösung nicht mehr nach-

weisbar. Für das Amylopektin folgt aus der chromatographischen Untersuchung der flüssigen Phase, daß von den anfangs vorliegenden höheren Aggregaten und weniger aggregierten Anteilen erstere mit der Zeit in der Lösung niedersinken, um dann allmählich zerteilt zu werden. Teile der übrigen Amylopektinmoleküle erleiden einen allmählichen Umwandlungsprozeß, der ihre Adsorptionsfähigkeit an Al_2O_3 tiefgreifend verändert. Sie lassen sich durch saures Al_2O_3 nicht mehr adsorbieren, wie natives Amylopektin, sondern nur durch basisches Al_2O_3. Dementsprechend findet man in einem weiteren Versuchsstadium hellviolette Zonen bei Verwendung einer sauer-basischen Al_2O_3-Säule auf beiden Säulenteilen. Außerdem treten beim Amylopektin deutlich verschiedenartige Abbauvorgänge auf, worauf noch weiter unten eingegangen werden soll.

4. *Zusammensetzung des ausgefallenen Anteiles einer alternden Stärkelösung*

Zur Aufklärung der Zusammensetzung des aus den alternden Stärkelösungen ausfallenden Bodensatzes sind Proben aus dem über 70 Tage laufenden Ansatz nach jeweils 10 Tagen entnommen worden. Diese wurden nach Abzentrifugieren 3 mal mit Wasser aufgeschlämmt, um anhaftende Lösungsreste zu entfernen, und jedesmal erneut zentrifugiert. Etwa 0,07 g entsprechend 0,005 g Trockensubstanz des noch feuchten Produktes wurden in 15 ccm Wasser 5 Minuten gekocht und nach Abkühlen 5 ccm der klaren Lösung chromatographiert. Praktisch gleichen sich die Chromatogramme der nach verschiedenen Zeiten entnommenen Proben des ausgefallenen Anteiles der retrogradierenden Stärkelösung. Es herrscht eine kräftige Blaufärbung auf dem unteren, basischen Säulenteil vor, wie man sie auch beim Chromatographieren von isolierten Amylosepräparaten erhält, während auf dem oberen Säulenteil nur unwesentliche, blaßviolette Töne, von Amylopektinresten herrührend, zu beobachten sind. Auch bei längerem Auswaschen des aus den retrogradierenden Lösungen ausfallenden Produktes erhält man stets Chromatogramme, die auch auf das Vorliegen von Spuren von Amylopektin hinweisen. Es dürfte sich hierbei weniger um an Amylose gebundenes Amylopektin handeln, denn wie frühere Untersuchungen gezeigt hatten, liegt kein Grund für die Annahme festerer Bindungen zwischen diesen beiden Komponenten der Stärke vor, als um mechanisch eingeschlossene Amylopektinanteile, wobei vor allem auch an die bei retrogradierenden Stärkelösungen in der Lösung langsam niedersinkenden höheren Amylopektinanteile zu denken ist. Die Tatsache, daß auf dem oberen, sauren Säulenteil stets noch das Blaßviolett von Amylopektinresten zu beobachten ist, läßt keine eindeutige Entscheidung zu, ob hier nicht gleichzeitig auch veränderte Amyloseanteile adsorbiert sind, was sehr wahrscheinlich ist. Früher (6) war gefunden worden, daß aus dem Stärkeverbande auf weniger schonende Weise isolierte Amylose Anteile enthält, die auch auf saurem Al_2O_3 adsorbiert werden. Und in Analogie mit den Veränderungen, die das Amylopektin bei Alterung in Stärkelösungen erleidet, die den bei isolierten Produkten zu beobachtenden Veränderungen entsprechen, wäre das Gleiche auch bei der Amylose zu erwarten.

Zusammenfassend bestätigt die chromatographische Untersuchung des aus alternden Lösungen ausfallenden Bodensatzes eindeutig, daß dieser, wie verschiedentlich schon früher angenommen wurde, fast ganz aus Amylose besteht. Auf Grund der chromatographischen Befunde hat man es jedoch nicht mit einer völlig amylopektinfreien Amylose zu tun. Außerdem ist sehr wahrscheinlich, daß die ausgefallene Amylose nicht mit der ursprünglichen Amylose des Stärkekornes identisch ist, sondern daß sie teilweise chemisch verändert worden ist.

5. *Abbauerscheinungen bei der Alterung von Stärkelösungen*

Die chromatographische Untersuchung der flüssigen Phase retrogradierender 1%iger Kartoffelstärkelösungen hatte, wie oben gezeigt worden war, unter anderem ergeben, daß nach etwa 20 Tagen Stehen der Lösung in derselben Abbauprodukte auftreten, die sich auf dem Chromatogramm durch das Auftreten einer rötlichen Zone auf dem basischen Teil der Al_2O_3-Säule bemerkbar machen. Bei längerem Stehen der Lösung nimmt diese Zone immer weiter an Höhe zu. Da bekanntlich Abbauerscheinungen bei Stärkelösungen um so leichter auftreten, je niedriger deren Konzentration ist, wurden eine Reihe von 0,1%igen Stärkelösungen, die unter Verwendung verschiedener käuflicher Handelsstärken durch 5 Minuten

während Verkleisterung gewonnen worden waren, nach Versetzen mit etwas Toluol sich selbst überlassen. Ein Ausfallen von festen Anteilen ist bei derart verdünnten Lösungen nicht zu erwarten, wohl aber wurde bestätigt, daß sich Abbauerscheinungen viel schneller als bei 1%igen Lösungen nachweisen lassen. Sämtliche durchgeführten Versuchsreihen zeigten bei der chromatographischen Verfolgung der Abbauvorgänge einander entsprechende Resultate, wenn auch zeitliche Verschiebungen nicht vollständig identische Bilder ergaben. Tabelle 2 bringt einen über 30 Wochen durchgeführten Versuch, bei dem die alternde Lösung so lange durch 14tägige Probenahme auf das Fortschreiten von Abbauvorgängen chromatographisch untersucht wurde, bis keine farbigen Zonen mehr auftraten, bis Amylose und Amylopektin über Dextrine zu mit Jod keine farbigen Komplexe gebenden Verbindungen abgebaut waren.

Ähnliche Chromatogramme wie alternde verdünnte Stärkelösungen geben auch alternde etwa 20% Feuchtigkeit enthaltende Stärkepräparate, wenn auch der

Tabelle 2

Chromatographische Verfolgung der Abbauvorgänge bei einer sich selbst überlassenen 0,1%igen Kartoffelstärkelösung

Zeit in Tagen	Chromatogramme			
	Oberer saurer Säulenteil Zonen in mm		Unterer basischer Säulenteil Zonen in mm	
1	dunkelblauviolett + hellviolett	5+35	blau + hellblau	21+12
7	dunkelblauviolett + hellviolett	2+41	blau + hellblau	23+8
14	violett	13	blauviolett + rötlichviolett	22+5
28	violettbraun	5	violett + rötlich	25+5
42	violettbraun	5	violett + braunrötlich	19+8
56	violettbraun	4	violett + braunrötlich	17+12
70	violettbraun	4	violett + rosabraun	13+7
98	rötlichbraun	3	rötlich + grau	6+3
126	rötlichbraun	3	rötlichbraun, hell	3
182	orange	3	—	—
210	—	—	—	—

Alterungsvorgang hier sehr viel langsamer verläuft.

Eine gewisse Ähnlichkeit zeigen die Chromatogramme, welche die durch Alterung in Kartoffelstärke vor sich gehenden Abbauerscheinungen widerspiegeln auch mit Chromatogrammen, wie sie seinerzeit (8) beim fermentativen Abbau von Stärke durch „Maltin" erhalten worden waren, wenn auch, besonders was die Zonen auf dem basischen Säulenteil betrifft, deutliche Unterschiede hervortreten.

6. *Die Bodensatzbildung beim Ausfrieren einer Stärkelösung*

Man findet häufig die Angabe, daß sich die „Retrogradation" von Stärkelösung durch Kälteeinwirkung wesentlich beschleunigen läßt. Schon L. Maquenne, A. Fernbach und I. Wolff (9) gaben an, daß durch Ausfrieren von Stärkelösungen bei 0° innerhalb einer Stunde ein Betrag an retrogradierter Stärke ausfällt, der in wenigen Tagen bis zur vollständigen „Retrogradation" führt. Entsprechende Angaben findet man auch in neueren Arbeiten (10), wobei die Frage meist offen bleibt, um welche Stärkeanteile es sich beim ausfallenden Niederschlag handelt. Der häufigen Annahme, daß man es hier mit Amylose zu tun hat, steht die Vorschrift von M. E. Baldwin (11) gegenüber, wonach durch Ausfrieren einer Stärkelösung Amylopektin in Form eines Niederschlages erhalten werden kann.

Zur Entscheidung des hier aufgeworfenen Fragenkomplexes wurde eine 1%ige Stärkelösung über Nacht in den Eisschrank gestellt und das ausfallende, leicht faserige Produkt nach Abzentrifugieren durch 5 min langes Kochen in Lösung gebracht und anschließend chromatographiert. Das erhaltene Chromatogramm des Bodensatzes zeigte, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, auf dem oberen, sauren Säulenteil eine violette Amylopektinzone und auf dem unteren basischen Säulenteil eine ganz schwache Blaufärbung, die auf geringe Mengen von Amylose hinweist. Die über dem durch Ausfrieren erhaltenen Bodensatz vorliegende Lösung ergab das Chromatogramm einer fast reinen Amylose. Auffallend ist, daß sowohl das Amylopektin wie auch die Amylose in ihrem adsorptiven Verhalten gegenüber Al_2O_3 durch den Ausfrierprozeß teilweise verändert worden sind. Ausfrierversuche mit 3,0%igen und 0,1%igen Stärkelösungen erbrachten, ab-

Tabelle 3

Chromatogramme von ausgefrorenen Stärkelösungen verschiedener Konzentration

Konzentration in %	Lösung				Bodensatz					
	Al_2O_3-Säulenteil				Al_2O_3-Säulenteil					
	sauer		basisch		sauer		basisch			
	hellblau-violett	schwach hellblau	mittelblau	hell-mittelblau	dunkelblau-violett	violett	hellviolett	hellmittel-blau violett	hellblau-violett	hellblau
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
3	51	—	58	—	10	82	—	30	—	—
1	—	31	—	43	—	—	70	—	27	—
0,1	—	<1	—	16	—	—	60	—	—	17

gesehen von entsprechend den anderen Substanzkonzentrationen verschiedenen Zonenhöhen und stärkeren bzw. schwächeren Färbungen, kein wesentlich anderes Bild, so daß als feststehend angesehen werden kann, daß es sich bei der Bodensatzbildung durch Ausfrieren um einen ganz anderen Vorgang handelt als bei der Bodensatzbildung im Verlaufe von Alterungsvorgängen. Im ersten Falle hat man es somit hauptsächlich mit dem Ausfallen von Amylopektin beim Altern von Amylose zu tun. Unter bestimmten Versuchsbedingungen werden sich beide Vorgänge überschneiden, so daß Gemische von Amylopektin und Amylose ausfallen können.

7. *Schlußbetrachtungen*

Durch die chromatographische Verfolgung der bei der Alterung verdünnter Kartoffelstärkelösungen innerhalb dieses Systems vor sich gehenden Veränderungen, unter Verwendung einer Al_2O_3-Säule mit anschließender Joddurchgabe, ergaben sich eine ganze Reihe von Einblicken in den Ablauf verschiedener, sich in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen überschneidender Vorgänge. Deutlich trat hervor, daß man es bei Lösungen von verkleisterter Stärke mit einem wenig stabilen System zu tun hat, das besonders bei größeren Verdünnungen im Verlaufe der Zeit zu mannigfaltigen Veränderungen neigt. Hierbei handelt es sich nicht nur um eine Erhöhung des Aggregationsgrades und um eine bei konzentrierteren Lösung sichtbare Trennung der beiden Grundaufbauelemente der Stärke, dem Amylopektin und der Amylose, und damit verbundenen kolloidchemischen Vorgängen, sondern man hat es auch mit bisher meist übersehenen, chemischen Veränderungen dieser Stoffe zu tun. Außerdem ist stets mit weitreichenden Abbauvorgängen zu rechnen. Bei der üblichen nephelometrischen Verfolgung der Trübungserscheinungen bei alternden Stärkelösungen erfaßt man somit nur einen Teil des komplexen Erscheinungsbildes der Alterung.

Bei dem im Verlaufe der Alterung aus der Lösung ausfallenden Stärkeanteil handelt es sich, wie schon früher verschiedentlich gezeigt worden ist, wohl um Amylose; diese Amyloseanteile sind jedoch nicht frei von Amylopektin, wie chromatographisch deutlich hervortritt. Sucht man durch Kälteeinwirkung die „Retrogradation“ zu beschleunigen, so fallen Amylopektinanteile aus und nicht, wie man häufig in der Literatur findet, Amyloseanteile. In Bezug auf das Auftreten von Trübungen und Niederschlägen hat man es somit bei Kälteeinwirkung und Alterung mit ganz verschiedenen Vorgängen zu tun.

Von besonderer Wichtigkeit erscheint der chromatographische Nachweis von strukturchemischen Veränderungen der Grundbestandteile der Stärke während des Alterungsvorganges, der, ohne das für Amylopektin und Amylose typische Erscheinungsbild der Farbgebung mit Jod, violett und blau, zu ändern, zu einem grundsätzlich anderen Adsorptionsverhältnis an Al_2O_3 für beide Stärkeanteile führt. Auch beim Ausfrieren von Stärkelösungen beobachtet man entsprechende Änderungen. Es handelt sich in letzteren Fällen augenscheinlich um eine gleiche Änderung des

adsorptiven Verhaltens, wie sie früher bei der getrennten chromatographischen Untersuchung von aus dem nativen Stärkeverbande isoliertem Amylopektin (7) und isolierter Amylose (6) aufgefallen war. Auch M. Samec (12) hat neuerdings, und zwar durch Aufnahme von Ultrarotspektren, gezeigt, daß beim Altern von verkleisterter Stärke wesentliche Änderungen im strukturellen Aufbau der Stärkebestandteile auftreten, wobei auf Umordnungen besonders der Sauerstoff führenden Gruppen geschlossen wird. Es ist naheliegend, die chromatographisch nachweisbaren Änderungen des adsorptiven Verhaltens und die beobachteten Änderungen des Ultrarotspektrums im Verlaufe der Alterung auf ein und dieselbe Ursache im Rahmen von Veränderungen im strukturellen Aufbau der Stärke zurückzuführen.

Als dritte nicht weniger wichtige Gruppe von Veränderungen in Stärkelösungen während des Alterungsvorganges sind Desaggregationsvorgänge und Abbauerscheinungen zu nennen, die insbesondere in verdünnteren Lösungen auftreten und als erstes das Amylopektin betreffen. Entsprechende Beobachtungen über die verschiedene Beständigkeit der beiden Grundkomponenten der Stärke waren auch schon früher gemacht worden. Gleich ob es sich um einen hydrolytischen, einen fermentativen oder einen thermischen Abbau der Stärke handelt, das Amylopektin hatte sich stets als empfindlicher als die Amylose erwiesen.

Bei Betrachtung der kurz erwähnten, mit dem Altern von Stärkelösungen zusammenhängenden Erscheinungen muß erneut betont werden, daß man bei einer ganzen Reihe von häufig unter Verwendung von verdünnten Stärkelösungen durchgeführten Untersuchungen — hierbei muß vor allem an osmotische Messungen oder Diffusionsversuche gedacht werden — keine exakten Resultate erwarten kann. Die Variabilität und Veränderungsfähigkeit besonders verdünnter Stärkelösungen ist viel zu groß, als daß mit wohldefinierten Verhältnissen gerechnet werden darf.

Um schließlich noch auf den Begriff der „Retrogradation" zurückzukommen, so dürfte es bei der Vielzahl der bei alternden Stärkelösungen zu beobachtenden und sich in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen in mannigfaltiger Art überschneidenden Veränderungen des Amylopektins und der Amylose angebracht erscheinen, den seinerzeit geprägten Begriff der „Retrogradation" ganz fallen zu lassen und die Gesamtheit der mit der Zeit in Stärkelösungen ablaufenden Erscheinungen unter dem Begriff der Alterung zusammenzufassen.

Fräulein Ch. Lehmberg danke ich für die Durchführung der Versuche und die Aufnahme der Chromatogramme.

Zusammenfassung

Die Stärkechromatographie unter Verwendung einer Al_2O_3-Säule ergibt durch die damit gegebene Möglichkeit eines Nachweises von Amylopektin und Amylose nebeneinander weitgehende Einblicke in die in verdünnten Stärkelösungen ablaufenden Alterungsvorgänge.

Man hat es beim Altern von Stärkelösungen mit einer Reihe von ganz verschieden sich überschneidenden Vorgängen zu tun, die in dem an sich instabilen System: native Stärke/Wasser in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen mehr oder weniger gleichzeitig ablaufen. Die Stärkechromatographie gestattet es, Veränderungen der Systeme Amylopektin/Wasser und Amylose/Wasser nebeneinander zu erkennen.

Aggregationsvorgänge führen zu kolloidchemischen Erscheinungsbildern, die bei Vorliegen bestimmter Konzentrationsverhältnisse von einem Ausfallen von durch Amylopektinspuren verunreinigter Amylose begleitet sind. Diese Erscheinungen bilden jedoch nur einen Teil der bei der Alterung ablaufenden Vorgänge.

Sowohl Amylopektin wie auch Amylose erleiden mit der Zeit strukturchemische Veränderungen, die unter anderem zu wesentlichen Änderungen ihres adsorptiven Verhaltens gegenüber Al_2O_3 führen.

Während der Alterung einsetzende Desaggregationsvorgänge und Abbauerscheinungen führen insbesondere in verdünnteren Lösungen zu Dextrinen und mit Jod keine Färbung mehr gebenden Spaltprodukten.

Literatur

1) Maquenne, L. und E. Roux, Compt. rend. **137**, 88, 797 (1903).

2) Meyer, K. H. und H. Mark, Makromolekulare Chemie (Leipzig 1953), S. 542.

3) Vgl. u. a. R. L. Whistler in J. A. Radley, Starch and its Derivates, Bd. 1 (London 1953), S. 213 bis 228.

4) Ulmann, M., Kolloid-Z. **116**, 10 (1950); **130**, 31 (1953); Makromolekulare Chem. **10**, 147, 221 (1953).

5) Ulmann, M., Kolloid-Z. **123**, 105 (1951).

6) Ulmann, M., Makromolek. Chem. **9**, 76 (1952).

7) Ulmann, M. und B. Wendt, Makromolek. Chem. **12**, 155 (1954).

8) Ulmann, M., Biochem. Z. **321**, 377 (1951).

9) Maquenne, L., A. Fernbach und I. Wolff, Compt. rend. **138**, 49 (1904).

10) Vgl. z. B. French, D., in R. W. Kerr, Chemistry and Industry of Starch (New York 1950), S. 166. — S. Woodruff nach J. A. Radley, Starch and its Derivates (London 1953), S. 69.

11) Baldwin, M. E., J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2907 (1930).

12) Samec, M., Die Stärke, **5**, 105 (1953); **6**, 87 (1954).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Pilot Laboratorium, Hiratskuka, Japan

Die durch Autoklavbehandlung verursachte Sol-Gel-Umwandlung der Tusche

Von Tominosuke Katsurai

(Eingegangen am 6. November 1954)

In Japan wird Tusche noch häufig zum Schreiben gebraucht. Die Tusche wird durch Zerreiben der Tuschestifte, welche aus Ruß und Leim bestehen, im Tusch-Reibstein unter Wasser hergestellt. Man gebraucht sie mit dem Schreibpinsel. Die mit der Tusche dargestellten Schreibzeichen sind sehr dauerhaft und sehr beständig gegen chemische Einwirkungen.

Im Handel befinden sich auch flüssige Tuschen, zum Zwecke des Ersparens des Tusch-Reibens und zur Verwendung in Füllfederhaltern. Sie enthalten Ruße, Leim, zusammen mit Elektrolyten und antiseptischen Mitteln. Es gibt auch flüssige Tuschen, die an Stelle des Leimes Schellack oder synthetische Harze enthalten. Im allgemeinen sind Tuschen sehr stabil. Sie bleiben unverändert beim Frieren und Auftauen. Da mir das hydrothermale Verhalten der Tuschen, d. h. sowohl der aus Tuschstift, als auch der flüssigen Tuschen, von gewissem kolloid-chemischem Interesse zu sein schien, habe ich eine Reihe der Autoklavbehandlungen der im Handel sich befindlichen Tuschen ausgeführt. Trotz der Mannigfaltigkeit der untersuchten Materialien fand ich Gesetzmäßigkeiten in den experimentellen Ergebnissen:

Die Tusche wird in einem Probierrohr aus geschmolzenem Quarz im Autoklav erhitzt (1). Nach der Autoklavbehandlung beobachtet man folgende Änderungen:

1. Bei den Leim-enthaltenden Tuschen, die eine Stunde auf 130° C autoklaviert worden sind, findet stets eine Umwandlung zum Gel statt. Die Tusche wird so fest, daß sie nicht ausfließt, auch beim auf-den-Kopf-gestellten Röhrchen nicht. Diese Umwandlung erinnert an den Fall von Kieselsäurehydrosol. Durch Schütteln wird das Gel wieder zum Sol. Das Sol zeigt Thixotropie. Eine erneute Umwandlung des durch Schütteln erhaltenen Sols wieder ins Gel durch nochmalige Autoklavbehandlung findet nicht statt. Das ist ein merkwürdiger Unterschied zum Fall des Kieselsäurehydrosols (2).

2. Die hauptsächlichsten Bestandteile der untersuchten Tuschen sind: Ruße = 10 60 g/lit., Leim = 10 40 g/lit. Bei der Sol-Gel-Umwandlung findet mehr oder weniger Synärese statt. Sie wird deutlicher für geringere Konzentrationen der Tusche. Dieses Verhalten ist ähnlich dem von Vollmilch, die eine Stunde bei 140° C im Autoklav erhitzt worden ist.

Keine Sol-Gel-Umwandlung findet durch die Autoklavbehandlung in den Fällen statt, in denen 1. Leimhydrosol von derselben Konzentration wie die des in Tusche enthaltenen Leims vorliegt, 2. bei flüssigen Tuschen, die Schellack oder synthetisches Harz enthalten.

Herrn Shigeyuki Kojima spreche ich an dieser Stelle für seine Hilfe meinen besten Dank aus.

Literatur

1) Experimentelle Technik, vgl. T. Katsurai, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **35,** 193 (1939).

2) T. Katsurai und M. Nakahira, J. Colloid Sci. **2,** 289 (1947).

Temperaturkoeffizienten der Hitzedenaturierung von Serumproteinen

Von W. W. Lepeschkin-Bethesda, Md. U. S. A.

(Eingegangen am 25. September 1954)

1. Von zwei Prozessen, die die Hitzekoagulation von Proteinen zusammensetzen (die Denaturation und die Koagulation des denaturierten Produkts), hat die erstere bekanntlich einen ungewöhnlich hohen Temperaturkoeffizient (3,8). Solch hoher Temperaturkoeffizient wird auch bei der Reaktion beobachtet, bei der Polysaccharide der Stärkekörner in Amylopektin in die Amylose verwandelt werden (9). Für beide Reaktionen ist Wasser notwendig (3,9). Während diese letzte Reaktion durch Wasserstoffionenkonzentration nicht beeinflußt wird, wird die Denaturation der Proteine durch diese Konzentration und durch Anionen wie die Säurehydrolyse des Rohrzuckers beeinflußt (3,8). Es war also ein guter Grund, anzunehmen, daß die Hitzedenaturation der Proteine mit einer schwachen Hydrolyse beginnt (8, 14, 10 und auch 7). Da diese Hydrolyse zu keiner Herstellung der Aminosäuren zu führen scheint (2,11), ist es wahrscheinlich, daß sie die — S — S — Brücken, die einzelne Peptidketten miteinander verbinden, zerstört (— S — S — + H_2O = — SH + OH — S —). In der Tat wurde die Bildung von — SH-Gruppen in der Hitzedenaturation von Proteinen mehrmals beobachtet (siehe die betreffende Litera-

tur in 13). Nach der anfänglichen Hydrolyse, nachdem also die Brücken, die Polypeptidketten zu einer festen Struktur verbinden, zerstört worden sind und die Ketten sich ausgebreitet und parallel gestellt haben (12, 5, 1, 4), beginnt eine weitere chemische Veränderung des Proteinmoleküls (10, 1948). Diese Kompliziertheit der chemischen Veränderung ist die Ursache der ungewöhnlich hohen Temperaturkoeffizienten der Denaturation (8, 1923).

2. Die Temperaturkoeffizienten der Hitzedenaturation wurden bis jetzt nur für Hämoglobin und Eieralbumin angegeben (3, 8). In dieser Arbeit wurden sie für menschliche Serumproteine bestimmt. Euglobulin wurde vom Serum durch Absetzen mit Ammoniumsulfat (34% Sättigung) bei $p_H = 5{,}3$ erhalten (12). Der Niederschlag bestand hauptsächlich aus γ-Globulin (4). Pseudoglobulin wurde vom Filtrat durch Ammoniumsulfat (45% Sättigung) bei $p_H = 7{,}8$ abgesetzt. Der Niederschlag bestand diesmal hauptsächlich aus einer Mischung von α- und β-Globulinen. Serumalbumin wurde vom zweiten Filtrat durch die Einstellung von p_H auf 3,8 und eine Erhöhung der Konzentration des Ammoniumsulfats bis 50% Sättigung abgesetzt. Nach dem Waschen der Niederschläge mit den entsprechenden Lösungen von Ammoniumsulfat und ihrem sorgfältigen Abpressen wurden Globuline in einer 5-prozentigen NaCl-Lösung und Albumin in Wasser gelöst. Zu allen Lösungen wurden 2 Prozent Azetatpuffer zugegeben, um ihr p_H auf dem Isoelektrizitätspunkt der Proteine zu halten (Albumin $p_H = 4{,}8$, Globuline $p_H = 5{,}3$). Die Konzentration des Albumins war 5 g in 100 cm Lösung, diejenige des Pseudoglobulins 8 g und diejenige des Euglobulins 3 g in 100 cm Lösung.

3. Die Geschwindigkeit und die Temperaturkoeffizienten der Denaturation wurden nach der in (8) angegebenen Methode bestimmt. Eine sehr kleine Küvette, die von zwei auf beiden Seiten eines in der Mitte rechteckig ausgeschnittenen Messingrechteckes (Dicke 0,8 mm) angeklebten Deckgläschen (20 × 10 × 0,8 mm) hergestellt war, wurde mittels einer Kapillarpipette mit einer Proteinlösung gefüllt und in Wasser eines Thermostaten (Temperaturänderungen nicht größer als 0,02° C) getaucht. Die erste Trübung in der Proteinlösung, die derjenigen eines nebenan getauchten Mattglases gleich war, wurde durch eine Glaswand des Thermostaten mittels einer schwarzen, mit zwei Öffnungen (entsprechend der Küvette und dem Mattglas) versehenen Papierröhre beobachtet. Die Zeit, die notwendig war, diese Trübung bei verschiedenen Temperaturen hervorzurufen, wurde gemessen. Diese Zeit war der Denaturationszeit gleich, weil die Koagulation des denaturierten Proteins bei einem so hohen Salzgehalt, wie er in den Proteinlösungen war, momentan stattfindet.

4. In der folgenden Tabelle bedeutet t Temperatur im Thermostatwasser, T die entsprechende Denaturationszeit, Q_{10} der Temperaturkoeffizient für eine Temperaturerhöhung von 10°.

Wir sehen aus der Tabelle, daß die Geschwindigkeit der Denaturierung und ihr Temperaturkoeffizient mit der Löslichkeit des Proteins in reinem Wasser wächst, und da diese von der Anzahl der hydrophilen Gruppen und der Struktur des Proteinmoleküls abhängt, können wir schließen, daß beide Arten der Globuline in dieser Beziehung einander viel näher stehen als dem Albumin. Wassermoleküle, die für die Hydrolyse nötig sind , dringen in Albuminmoleküle infolge ihrer größeren Hydrophilie leichter ein, als in Globulinmoleküle. Andererseits sind wahrscheinlich hydrolysierbare Brücken im Inneren des Albuminmoleküls tiefer gelegen als in Globulinmolekülen, so daß der Weg, den Wassermoleküle von außen zu den hydrolysierbaren Brükken zurücklegen, im Albuminmolekül komplizierter ist als im Globulinmolekül (s. 8, 1923).

Zusammenfassung

Nachdem darauf hingewiesen wurde, daß die Hitzedenaturierung mit einer Hydrolyse beginnt, wurde die Vermutung ausgesprochen, daß diese Hydrolyse —S—S— Brücken im Proteinmolekül zerstört und dadurch die weitere chemische Veränderung erleichtert. Da diese Brücken im Innern des Albuminmoleküls vermutlich tiefer als im Globulinmolekül gelegen sind, so daß Wassermoleküle einen längeren Weg durchlaufen müssen, um an sie zu gelangen, ist der Temperaturkoeffizient des Serumalbumins viel größer als derjenige der Globuline. Da aber das Albuminmolekül viel hydrophiler ist (größere Löslichkeit im Wasser), verläuft die Denaturierung des Albumins bei einer bestimmten Temperatur viel schneller als diejenige der Globuline.

Literatur

1) Astbury, W. T. und Lomax, R., J. Chem. Soc. June iss., **1935,** 845.
2) Booth, N., Bioch. J. **24,** 158, (1930).
3) Chieck, H. und Martin, C., J. Physiol. **40,** 413 (1910); **45,** 61, 261 (1912/3).
4) Cohn, E., McMeekin, T., Oneley, J., Newell, J. und Hughes, W., J. Chem. Soc. **62,** 3386 (1940).
5) Dervichian, D., C. R. Ac. Sc. Paris **212,** 86 (1941).
6) Haurowitz, F., Kolloid-Z. **71,** 198 (1933).
7) Heyman, E., Biochem. J. **30,** 127 (1936).
8) Lepeschkin, W. W., Biochem. J. **16,** 678 (1922); Kolloid-Z. **31,** 342 (1922); **32,** 42 (1923).
9. Lepeschkin, W. W., Bull. Soc. botan. Genève **13,** 40 (1921); Kolloid-Z. **32,** 42 (1923); **70,** 312 (1935); **101,** 196 (1942).
10) Lepeschkin, W. W., Biochem. Z. **314,** 135 (1943); Kolloid-Z. **111,** 107 (1948).
11) Lewis, P. S., Biochem. J. **21,** 46 (1927).
12) Spiegel-Adolf, M., Die Globuline. (Dresden 1930).
13) Neurath, H., Greenstein, J. P., Putman, F. W. und Brickson, J. Chem. Reviews **34,** 157 (1944).
14) Wu, Hsien, Chin. J. Physiol. **5,** 321 (1933).
15) Wu, Hsien und Wu, Daisy, J. Biol. Chem. **64,** 369 (1923).

Serumproteine:	Albumin			Pseudoglobulin			Euglobulin			
t	56,1	58,0	59,0	67,9	69,9	71,8	67,9	69,8	72,1	74,1
T (Sekunden)	960	60	15	332	140	60	565	328	168	83
Q_{10}	22×10^5		10×10^5	74		85	91		18	34
Mittelkoeff.	1600000			78			47			

Bücherbesprechungen

Lehrbuch der gesamten Chemie. Von F. L. Breusch-Istanbul. VI, 426 Seiten mit 85 Abb. (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1954, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 29,70.

Für Naturwissenschaftler und Mediziner, die Chemie nur als sogenanntes Nebenfach betreiben, fehlte bisher ein modernes Lehrbuch, das den Stoff der allgemeinen, der anorganischen und der organischen Chemie in einem handlichen Band vereinigt. Es ist deshalb ein besonderes Verdienst von Breusch, diese Lücke im chemischen Schrifttum geschlossen zu haben. Die nunmehr vorliegende zweite deutschsprachige Auflage des Lehrbuches der gesamten Chemie wurde vom Autor erneut überarbeitet und auf den modernsten Stand gebracht. Es ist ihm gelungen, die Grundlagen der Chemie in anschaulicher und übersichtlicher Weise, ohne sich allzu sehr in Einzelheiten zu verlieren, für den angesprochenen Kreis darzustellen. Auf diesem soliden Fundament wird es den „Nebenfachchemikern" nicht mehr schwer fallen, sich in dem weitverzweigten, mächtig aufstrebenden Gebäude zurechtzufinden und auch schwierigere Probleme der Chemie zu verstehen. In methodischer und didaktischer Hinsicht ist das Werk geglückt und besticht durch seine einfache, logische Gliederung. Es zeugt von der großen pädagogischen Erfahrung, die der Autor durch die jahrelange Ausbildung von Naturwissenschaftlern und Medizinern besitzt, daß er aus dem riesigen Tatsachenmaterial die tragenden Elemente herausgestellt und zu einem geschlossenen Ganzen vereinigt hat. Etwas kurz kommt vielleicht die theoretische Chemie, die zum Verständnis von Reaktionsmechanismen und zur Deutung von Bildungsweisen und Eigenschaften organischer Verbindungen oftmals recht nützliche Dienste leistet. In einer späteren Auflage müssen einige Formeln, die auf Grund jüngster Forschungsergebnisse neue Deutungen erhalten haben, geändert werden; z. B. die Formel für das Colchicin auf S. 407; an Stelle der früheren Windausschen Formel muß die 7-Ring-Formulierung nach Dewar treten, S. 408 muß im Grundgerüst des Yohimbins die Carbolinstruktur zum Ausdruck kommen. In der Formel für das Echinochrom ist die Chinonstruktur nicht gewahrt, da 2 Wasserstoffatome zu viel gezeichnet wurden. Das Buch ist mit viel Mühe und Liebe zusammengestellt. Es wird sicherlich vielen Studenten der Naturwissenschaften, des höheren Lehramtes und der Medizin, aber auch Chemielehrern an höheren Schulen und Ärzten, die sich rasch und zuverlässig informieren wollen, eine wertvolle Hilfe sein.

W. Ried (Frankfurt a. M.)

Einschlußverbindungen. Von Friedrich Cramer-Heidelberg VI, 115 Seiten mit 47 Abbildungen (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1954, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 14,80.

Einschlußverbindungen werden gebildet, wenn ein Stoff in Hohlräume eines fremden Kristallgitters oder Moleküls eingeschlossen wird. Über dieses sowohl wissenschaftlich wie bereits auch technisch interessante Gebiet gibt der Verfasser, dem wir selbst wichtige experimentelle Beiträge verdanken, einen kurzen, aber in Inhalt und Stil gleich gelungenen Überblick. Bei den Käfigverbindungen (z. B. Gashydrate, Hydrochinonclathrate) werden die Moleküle des eingelagerten Stoffes nach allen Richtungen vergittert. Bei den Kanalverbindungen (z. B. Einschlußverbindungen in Harnstoff oder in Zyklodextrinen) haben die Hohlräume die Gestalt von offenen Kanälen. Da Einschlußverbindungen nur gebildet werden, wenn die geometrischen Abmessungen der einzuschließenden Moleküle in die Hohlräume passen, werden solche Einschlußverbindungen mit Erfolg zur Trennung sonst schwer trennbarer Gemische (z. B. geradkettiger Kohlenwasserstoffe von verzweigten Kohlenwasserstoffen) verwendet. Den Kolloidchemiker wird besonders interessieren, daß auf diese Weise Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe in wäßrige Lösung gebracht werden können. Ein Beispiel dafür geben die schon länger bekannten Choleinsäuren.

Ein Literaturverzeichnis mit 126 Zitaten ergänzt den Text auf das Beste.

U. Hofmann (Darmstadt)

Die Keramik. Physikalische und chemische Grundlagen. Von H. Salmang-Maastricht. VIII, 335 Seiten (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1954, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 28,50.

Nachdem die 2. Auflage (1950, 310 S.) in verhältnismäßig kurzer Zeit vergriffen war, hat Verf. nunmehr die 3. Auflage dieses Standardwerkes über die wissenschaftlichen Grundlagen der Keramik herausgebracht. Obgleich der Gesamtaufbau beibehalten und auch der Umfang des Buches kaum geändert wurde, sind doch einzelne Kapitel stark umgearbeitet worden, so z. B. „Entstehung der Tonarten", „Ton und Wasser". Neu aufgenommen wurde das Kapitel „Gefüge (Textur)". Besonders gefördert wurde die Besprechung feuerfester Erzeugnisse, über deren typische Eigenschaften jetzt auch eine Tafel (neben der ersten über die keramischen Isolierstoffe für die Elektrotechnik) beigefügt wurde, die auch die reinen feuerfesten Oxyde umfaßt.

Man hat bei der Lektüre den Eindruck, als ob der Verf. bei seinen Darstellungen entsprechend dem Obertitel „Die Keramik" eine leise Schwenkung von der rein wissenschaftlichen Seite nach der mehr technischen vorgenommen hat. Der Techniker wird das sicherlich begrüßen (die Keramik ist ein Zweig der Technik), und damit wird die 3. Auflage noch brauchbarer für den praktischen Keramiker als die zweite.

Das Buch von Salmang ist die einzige deutschsprachige wissenschaftliche Darstellung der Grundlagen der Keramik. Seine Sprache ist klar und einfach, sein Umfang titelgemäß umfassend, wenn auch knapp. Es wird für der Keramiker unentbehrlich, für die Fachleute aus den Randgebieten, zu denen auch der Kolloidchemiker gehört, von größtem Interesse sein.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

The Proteins (Die Proteine). Herausgeber Hans Neurath-University of Washington und Kenneth Bailey-University of Cambridge. Band II, Teil A.

VIII, 661 Seiten mit vielen Abb. (New York 1954, Academic Press Inc.). Preis: geb. Dollar 14,—.

In kurzem Abstand auf den zweiteiligen ersten Band, der die moderne physikalische Chemie der Eiweißkörper behandelt, folgt nun der erste Teil des zweiten Bandes mit fünf Beiträgen namhafter amerikanischer, englischer und schwedischer Autoren über biologisch aktive Proteine. Die Schwierigkeit, in diesem Teil des Handbuches ein kaum übersehbares Stoffgebiet unterzubringen, wurde durch die Auswahl besonders aktueller und gut durchgearbeiteter Themen behoben:

Markham und Smith-Cambridge — berichten umfassend über Nukleo- und Virusproteine (434 Zitate), Singer und Kearney-Madison, Wisconsin — über die wichtigsten Oxydationsfermente (572 Zitate) und Haurowitz und Hardin-Bloomington, Indiana — über Hämoglobine und andere bei der Atmung beteiligte Proteine (374 Zitate). Besondere Beachtung verdienen die Referate Van Heyningens-Oxford und Choh Hao Li's-Berkeley, California — über toxische Proteine bzw. Proteinhormone. Die in der Milch, im Hühnerei und in Pflanzen, bzw. Pflanzensamen vorkommenden Eiweißkörper werden in vier weiteren Kapiteln von Mc Meekin-Philadelphia, Pennsylvania —, R. C. Warner-New York University —, F. C. Steward-Ithaca, New York — und S. Brohult-Appelviken, Schweden — abgehandelt.

Auch in dem nun erschienenen ersten Abschnitt des speziellen Teiles ist die in den vorhergehenden Bänden der „Proteine" festzustellende Übersichtlichkeit der Stoffeinteilung gewahrt, so daß man auf jede Frage schnell die gewünschte Antwort findet.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen. Von R. Lüde-Mannheim. XII, 300 Seiten mit mehr. Abb. (Dresden 1954, Verlag Theodor Steinkopff) Preis: geb. DM 15,—.

Die dritte Auflage des Buches von Lüde behandelt gut und zutreffend die Gewinnung pflanzlicher Fette und Öle durch Pressung, Extraktion und andere Verfahren. An ausgewählten Beispielen wird die Verarbeitung von Saaten geschildert.

Die analytische Kontrolle der Rohstoffe, Zwischenerzeugnisse und Fertigerzeugnisse wird in großer Ausführlichkeit unter Berücksichtigung aller wesentlichen Methoden gebracht.

Bei der Beschreibung der tierischen Fette und Öle vermißt der Referent jeden Hinweis auf Talg.

Das Buch enthält noch viele wertvolle Daten über praktische Fragen bei der Gewinnung von Fetten und fetten Ölen und kann bestens empfohlen werden.

E. Götte (Düsseldorf)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Altenburg, Kurt-Berlin, **Zur Frage des Einflusses von Ultraschall auf Platzwechselvorgänge in Flüssigkeiten.** (Z. physik. Chem. **202,** 460, 1954). (13 S.)

In einer kritischen Übersicht wird die Frage, wieweit Ultraschall die Platzwechselvorgänge in Flüssigkeiten beeinflußt, diskutiert. Nach einer kurzen Zusammenfassung der hier maßgeblichen theoretischen Grundlagen aus der Platzwechseltheorie werden die eigenen und aus der Literatur bekannten experimentellen Ergebnisse unter Berücksichtigung der Gleicheffekte und des periodischen Effektes für Diffusion, Zähigkeit und Ionenbeweglichkeit diskutiert. Die Ultraschallwirkung zeigt u. a. auf die Diffusion durch Membranen bei weitgehender Ausschaltung aller Fehlerquellen keinen Einfluß. An der lebenden Membrane führt die Beschallung wahrscheinlich zur Aufweitung der Kapillaren, ist also auch nicht als Erhöhung der Platzwechselzahlen zu erklären. Die Ultraschalleinwirkung auf die Zähigkeit ist experimentell nicht meßbar, da bisher kein definiertes Schallfeld erzeugt werden kann. Die Ionenbeweglichkeit in schlechtleitenden organischen Flüssigkeiten ist wegen der bei der Schallwirkung stattfindenden Ionenneubildung kein geeignetes Meßobjekt. In starken Elektrolyten ist außerhalb der Meßgenauigkeit von 1—5% keine Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit feststellbar. Die periodische Änderung der Platzwechselzahl ist nur über Ionenleitfähigkeitsmessungen zugänglich. Die Ergebnisse entsprechen den aus statischen Beobachtungen der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit gewonnenen Ergebnissen.

Wegen der prinzipiellen experimentellen Schwierigkeiten zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wird ein möglicher Einfluß des Ultraschalls auf Platzwechselvorgänge mit der Platzwechseltheorie abgeschätzt. Aus der Rechnung geht hervor, daß die Druckabhängigkeit der Stoßzahl dieselbe ist wie für die Schallgeschwindigkeit, daß die Erhöhung der Aktivierungsenergie auf Grund zweier gegenläufiger Erscheinungen sehr klein ist und daß die Temperaturänderung auch in molekularen Räumen sehr gering ist.

Die bisher als Ultraschalleinwirkung diskutierten Erscheinungen und Ergebnisse beruhen also im wesentlichen auf Sekundärwirkungen der Beschallung.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Biancheria, A. und G. Kegeles-Worcester, Mass., **Thermodynamic measurements of ultracentrifuge rotor temperature.** (Thermodynamische Messungen der Temperatur des Ultrazentrifugen-Rotors). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 3737, 1954). (4 S.)

Neuere Untersuchungen, die mit Ultrazentrifugen ausgeführt wurden, bei denen der Rotor in einer Vakuumkammer lief, ergaben andere Meßergebnisse als Ölturbinenmodelle. Für diese Diskrepanz ist in der Hauptsache die Tatsache verantwortlich, daß bei den früheren Bestimmungen die Rotortemperatur in der Wasserstoffatmosphäre nur ungenau zu ermitteln war. Beobachtungen von Waugh und Yphantis zeigten aber, daß auch bei Anwendung von Hochvakuum die gebräuchliche Methode der Temperaturbestimmung vor und nach dem Versuch zur linearen Interpolation der Zwischentemperaturen nicht exakt ist. Mit Hilfe einer Strahlungs-Thermosäule wiesen sie nämlich 1° Abkühlung beim Anlaufen der Ultrazentrifuge zur Geschwindigkeit von 60,000 U/Min. nach, wobei dieser Effekt beim Auslaufen zum Stillstand wieder reversibel ist. Zur Nachprüfung dieser Beobachtung verwendeten

Biancheria und Kegeles 7 × krist. Diphenyläther (F = 26,83°), der in eine Zelle eingeschmolzen wurde und dessen Schmelz- bzw. Erstarrungsvorgang bei variierenden Umdrehungsgeschwindigkeiten des Rotors messend verfolgt wurde. Es ergab sich dabei eine Erwärmung um 0,59° beim Abbremsen von 60,000 auf 30,000 U/Min. und 0,9° beim Auslaufen von 60,000 U/Min. bis zum Stillstand. Diese durch eine unabhängige physikalische Methode gewonnenen Ergebnisse stimmen also mit den Beobachtungen von Waugh und Yphantis weitgehend überein.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Ghosh, B. N.-Calcutta, **Estimation of true zeta potential of the particles of a diaphragm in contact with a solution of an electrolyte** (Bestimmung des wirklichen Zeta-Potentials der Teilchen einer Membran in Berührung mit einer Elektrolytlösung). (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 393, 1954). (3½ S.)

Die vom Autor abgeleitete Beziehung:

$$\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + \frac{\alpha}{\zeta s}\,(K_p - S)$$

vermag das wahre Zeta-Potential ζ von Membranen aus Pyrex- und Jenaer Glas zu liefern, was durch Vergleich mit den von Wijga bei Messung des Strömungspotentiales gewonnenen Daten gezeigt wird. Die einzelnen Größen haben folgende Bedeutung: ζ_a das Zeta-Potential, wie es sich aus der Smoluchowskischen Gleichung ergibt; S die spezifische Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten in der Lösung, K_p seine spezifische Leitfähigkeit innerhalb der Membranporen; α ein Korrekturfaktor, dessen Betrag größer ist als 1. Letztere Größe hängt wahrscheinlich von der Anordnungsart der Membranteilchen ab.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Alberty, R. A.-Madison, Wisconsin, **Variation of the sedimentation coefficient with time during a single velocity** (Die zeitliche Änderung des Sedimentationskoeffizienten bei einer Einzelbestimmung der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 3733, 1954). (3½ S.)

Eine zeitliche Änderung des Sedimentationskoeffizienten (s) während einer Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultra-Zentrifuge wird dann beobachtet, wenn s für die betreffenden Substanzen bereits eine merkliche Konzentrationsabhängigkeit zeigt. Dieser Effekt ist eine Folge der fortschreitenden Verdünnung, die an den Stellen der sektorförmigen Zelle auftritt, wo die Konzentration unabhängig vom Abstande von der Zentrifugenachse ist (als „plateau region" bezeichnet). Bei den gebräuchlichen Ultrazentrifugen beträgt die Konzentrationsabnahme bis zu etwa 27%, wenn die Grenzschicht 1 cm durchläuft. Es leuchtet deshalb ein, daß bei Konzentrationsabhängigkeit von s diese bei der Einzelmessung berücksichtigt werden muß, um die mögliche Genauigkeit weitgehend auszunützen. Die Betrachtung der theoretischen Grundlagen zeigt, daß sich s durch eine Potenzreihe nach der Zeit für jede einzelne Beziehung zwischen s und c ausdrücken läßt. Die Theorie wurde an Literaturdaten von Lauffer über Messungen mit Tabakmosaik-Virus getestet.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Brown, R. A., D. Kritchevsky und M. Davies-Pearl River, N. Y., **Ultracentrifugal Determination of Molecular Weight of Small Molecules by the Archibald Procedure** (Molekulargewichtsbestimmung bei kleinen Molekülen mit der Ultrazentrifuge nach dem Archibald-Verfahren). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 3342, 1954). (2 S.)

Die von W. J. Archibald (J. Phys. Coll. Chem. **51,** 1204, 1947) entwickelte Methode zur Ermittlung des Molekulargewichtes und zur Prüfung der Homogenität der Substanzen wurde auf Teilchen angewandt, deren Molekulargewicht (unter 10,000) eine Zwischenstellung zwischen Makromolekülen und einfachen organischen Stoffen einnimmt. Als Modellsubstanz fungierte bei diesen Untersuchungen das Saponin Digitonin. Die hiermit gewonnenen Werte für Molekulargewicht und Sedimentationsgeschwindigkeitskonstante stimmen sehr gut mit den nach anderen Verfahren ermittelten überein. Die Archibald-Methode erweist sich in verschiedener Hinsicht überlegen. So ist z. B. der Substanzverbrauch bei einer Messung sehr gering. Ihr hauptsächlicher Anwendungsbereich wird deshalb die Peptidchemie werden. Da sie die Größenordnung für das Molekulargewicht in engem Bereich liefert, lassen sich exakte Werte durch Addition der Aminosäuren berechnen.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Goldstein, M. und M. E. Reichmann-Pittsburg, **A flow birefringence study of size and size distribution in desoxypentose nucleicacid** (Untersuchung von Größe und Größenverteilung in Desoxypentose-Nukleinsäure durch Strömungsdoppelbrechung). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 3337, 1954). (5½ S.)

Für verschiedene Proben von Desoxypentose-Nukleinsäure (DNS) wurden die Daten der Strömungsdoppelbrechung nach Untersuchung der Lichtstreuung aufgenommen. Dabei ergab sich, daß bei Präparaten mit geringem Molekulargewicht ($2 - 4 \times 10^6$) beide Bestimmungsmethoden einander gleichwertig sind. Bei größeren Werten liefert jedoch die Strömungsdoppelbrechung bis zu mehr als das Dreifache der Längendimension, wie sie sich aus Lichtstreuungsdaten berechnen läßt. Es werden für diese Diskrepanz verschiedene Erklärungsmöglichkeiten diskutiert, von denen jedoch keine allen Beobachtungen gerecht wird. Wahrscheinlich liegt die Ursache hierfür in der geringen Biegsamkeit des DNS-Moleküls begründet. Der Hauptvorteil der Methode der Strömungsdoppelbrechung dürfte hier aber der sein, daß sie sehr empfindlich auf Unterschiede in der Herkunft der Präparate reagiert, wie sie die Lichtstreuung noch nicht anzuzeigen vermag.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Ghosh, B. N., B. K. Choudhury und P. K. De.-Calcutta, **Evaluation of rue zeta potential of the particles of glass forming a Maphragm from measurements of streaming potentials** (Bestimmung des wirklichen Zeta-Potentiales der Teilchen einer Glasmembran aus Messungen des Strömungspotentiales). (Trans. Far. Soc. **50,** 955, 1954). (4 S.)

Von Wijga erzielte Meßwerte wurden herangezogen zur Nachprüfung einer Beziehung zur Ermittlung des tatsächlichen Zeta-Potentiales ζ von eine Membran bildenden Pyrexglaspartikeln, die im Kontakt mit KNO_3-Lösungen verschiedener Konzentration stehen. Bedeutet ζ das aus der Smoluchowskischen Gleichung berechnete elektrokinetische Potential, m eine für die experimentellen Bedingungen charakteristische Konstante, und r den

Teilchenradius, wie er sich aus der spezifischen Oberflächenleitfähigkeit der Membran ergibt, so gilt:

$$\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + \frac{m}{r} .$$

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Wippler, C. u. H. Benoit-Straßburg, **Theoretische Untersuchung der Lichtzerstreuung von makromolekularen Lösungen, die einem elektrischen Feld ausgesetzt sind.** (Makrom. Chem. **13,** 7, 1954) (14 S.).

Für die verschiedenen Molekülmodelle werden die theoretischen Formeln angegeben, die die Berechnung der Änderung der Lichtstreuung von makromolekularen Lösungen erlauben, wenn diese einem elektrischen Feld ausgesetzt sind. Die Beziehungen zeigen, daß die Unterscheidung möglich ist, ob die untersuchten Moleküle ein induziertes oder ein permanentes Moment besitzen. Ferner wird auf die Möglichkeit hingewiesen, die Orientierungs- und Deformationsrelaxationszeit festzustellen.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Billmeyer, F. W. jr.-Wilmington, Delaware, **An Absorption-Extrapolation Light Scattering Method.** (Eine Absorption-Extrapolations-Lichtstreuungs-Methode). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 4636, 1954). ($2^1/_2$ S.)

Als neue Variante der Möglichkeiten zur Durchführung von Lichtstreuungsmessungen wird hier die sogenannte „Absorption-Extrapolations-Methode" eingeführt. Sie stellt eine Kombination aus dem Meßverfahren von Doty (Transmissions-Methode) und der von Zimm angewandten Auswertung (Extrapolationsmethode) dar. Dabei werden Messungen des durch Streuung bedingten Intensitätsverlustes des einfallenden Lichtes bei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt und durch Extrapolation der Wert für die Wellenlänge ∞ ermittelt. Letzterer entspricht dem bei kleinen Partikeln vorliegenden Fall, wo kein Faktor für die Teilchengestalt anzusetzen, d. h. keine Berücksichtigung der intramolekularen Interferenzen des Streulichtes notwendig ist. Die Genauigkeit des Verfahrens wurde an einer wäßrigen Dispersion von Polystyrol getestet, wobei Vergleichsmessungen der Winkelabhängigkeit des Streulichtes entsprechend der Zimmschen Methode durchgeführt wurden. Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des Absorption-Extrapolationsverfahrens werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

b) Anorganische Chemie

Kazi, H. J. und C. M. Desai-Surat, **Interfacial tension and complex formation. Part. VI. The system: $CuCl_2$-NH_4-H_2O** (Grenzflächenspannung und Komplexbildung. Teil VI. System: $CuCl_2$-NH_4-H_2O). (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 331, 1954). (1 S.)

Für das System NH_4Cl-$CuCl_2$-H_2O wurde die Grenzflächenspannung gegen n-Butylacetat für verschiedene Mischungsverhältnisse von zwei Paaren äquimolekularer Lösungen bestimmt. Dabei zeigte sich durch das Auftreten entsprechender Anzahlen von Maxima, daß im Falle der einfachen Molarität zwei verschiedene Komplexe zwischen Ammonium- und Cuprichlorid auftreten, während bei den Mischungen ihrer $^1/_{40}$-molaren Lösungen vier beobachtet werden. Ähnliche Ergebnisse erhielt man mit KCl-Systemen.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Kazi, H. J. und C. M. Desai-Surat, **Interfacial tension and complex formation. Part. VII. The system: $NaCl$-$CaCl_2$-H_2O and $LiCl$-$CuCl_2$-H_2O** (Grenzflächenspannung und Komplexbildung, Teil VII, System: $NaCl$-$CaCl_2$-H_2O und $LiCl$-$CuCl_2$-H_2O). (J. Ind. Chem. Soc. **31,** 332, 1954). (1 S.)

Vgl. vorstehendes Referat

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

c) Mineralogie

Rosenthal, G.-Göttingen, **Beitrag zur Kenntnis des Specksteines.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **31,** 306, 1954). (5 S.)

Weißer Speckstein von Göpfertsgrün-Thiersheim erweist sich nach röntgenographischen und differential-thermoanalytischen Untersuchungen als Aggregate kleinster Talkteilchen. Im grünen Speckstein aus gleicher Lagerstätte konnte Chlorit nachgewiesen werden, wobei der Chloritgehalt mit steigendem FeO-Gehalt und zunehmender Grünfärbung zunimmt. Die Nachweisbarkeitsgrenze für Chlorit im Speckstein liegt für die verwendeten Apparaturen bei ca. 5%. Die Aufteilung der Specksteine in seine Fraktionen geschah nach dem Atterberg-Verfahren. Die Arbeit, die schöne elektronenmikroskopische Aufnahmen enthält, dürfte seit 20 Jahren die erste über den Göpfertsgrüner Speckstein sein und die erste, die überhaupt über seinen mineralischen Aufbau nähere Auskunft gibt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Weiß, A., G. Koch und U. Hofmann-Darmstadt, **Zur Kenntnis von Wolchonskoit.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **31,** 301, 1954). (3 S.)

Wolchonskoit ist ein seltenes Mineral der Montmorillinitgruppe. Untersucht wurde dunkelgrüner W. aus dem Basalt von Großschlattengrün. Nach röntgenographischen und differential-thermoanalytischen Untersuchungen verliert er bis etwa 280° sein Quellungswasser und bei ca. 350° die Fähigkeit zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung. Bei 400° wird Wasser aus den OH-Gruppen abgespalten, oberhalb 700° entsteht eine amorphe, bei 850° die Spinellphase. Das Elektronenmikroskop zeigt plättchenförmige, meist langgestreckte Kristalle von maximal 100 Å Dicke und 400 — 3000 Å Länge. Kationenaustausch und Austausch von OH-Ionen gegen Fluorionen wird bestimmt. Zum Unterschied von Nontronit tritt die bräunliche Verfärbung bei Einwirkung von Luftsauerstoff ($Fe^{II} \rightarrow Fe^{III}$) in alkalischer Suspension bei Wolchonskoit nicht auf.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

d) Organische Chemie

Kaess, Franz, Erwin Vogel-Trostberg, **Herstellung und Verwendung von Melamin.** (Chemie-Ing.-Techn. **26,** 380 1954).

Nach einem Überblick über die modernen Herstellungsverfahren von Melamin — 2,4,6, Triamino-1,3,5-triazin — wird ein neues Verfahren von den Süddeutschen Kalkstickstoffwerken beschrieben. Dieses geht vom getrockneten Dicyanamid aus und arbeitet ohne Zusatz fester oder flüssiger Stoffe, d. h. auch ohne Lösungsmittel. Homogenisiertes trockenes Dicyanamid kommt im Stahlautoklaven (Einsatz 1 t) mit einer Gasatmosphäre von 40 bis 70% Ammoniak (Rest Stickstoff) unter 80 atü zur Reaktion. Der Vorgang wird von verteilten Heizeinrichtungen aus initiiert (25 kW/h). Bei der exotherm verlaufenden Reaktion steigt der Druck auf etwa 150 atü und die

Temperatur auf 300° C. Dabei wird nicht gerührt. Die Dimensionierung des Autoklaven muß Wärmestauungen verhindern, um die Bildung von Zersetzungsprodukten des Melamins auszuschalten. Nach der Reaktion kehrt das Gasgemisch wieder über Kühler, Reiniger, Abscheider und nach Einstellung der erforderlichen Zusammensetzung in den Autoklaven zurück. Das Melamin wird zerkleinert, aus Wasser umkristallisiert (4%ige gesättigte Lösung bei 90° C), abzentrifugiert und getrocknet. Es fällt mit 99,3% Melamingehalt an (66,6% Stickstoffgehalt). Dadurch ist das Produkt für die Verarbeitung auf helle und farblose Kunststoffe geeignet.

Abschließend wird über die Anwendungsmöglichkeiten der Melaminharze, ihre mechanischen, thermischen, Kochfestigkeitseigenschaften usw. berichtet. Eine Übersicht über die in der Welt verbrauchten Melaminmengen folgt.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Hachihama, Y. und Hyashi, I.-Osaka, **The Preparation of Polyamides Containing Heterocyclic Groups from Furfural and Levulini Acid.** (Die Herstellung von Polyamiden, welche heterozyklische Gruppen enthalten, aus Furfurol und Lävulinsäure). (Makrom. Chem. **13,** 201, 1954). (9 S.)

Es wird eine neue Klasse von Polyamiden beschrieben, aus denen man Fasern von guter Reißfestigkeit und Bruchdehnung herstellen kann, wenn in üblicher Weise kalt verstreckt wird. Ausgangsmaterialien sind Lävulinsäure und Furfurol, aus welchen man die Furan — 2,5 — dipropionsäure sowie die Tetrahydrofuran — 2,5 — dipropionsäure herstellt. Diese Dikarbonsäuren werden mit Hexamethylendiamin oder Dekamethylendiamin polykondensiert, indem man die Salze in m-Kresol als Lösungsmittel unter Durchleiten von Stickstoff erhitzt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IV. Grenzflächenforschung

b) Oberflächeneigenschaften

Illig, W.-Heidenheim, **Oberflächenprüfung mit dem Interferenzmikroskop.** (Metalloberfläche **A 7,** 97, 1953). (7 S.)

Beschrieben wird das Interferenzmikroskop der Firma Zeiss Opton, das speziell für die Prüfung von feinstbearbeiteten Oberflächen entwickelt wurde. Bei diesem Gerät erfolgt die Sichtbarmachung des Oberflächenprofils auf Grund der Interferenzerscheinungen des Lichtes. Infolge der hohen Vergrößerung ist es möglich, feinste Oberflächenstrukturen zu erkennen und mittels Interferenzstreifen auszuwerten. Der Tiefenmeßbereich des Gerätes beträgt etwa 2 µ bis 0,03 µ. Der Beschreibung des Interferenzmikroskopes und seiner Wirkungsweise sind einige physikalische Betrachtungen vorangestellt. Für die Auswertung von Interferenzbildern werden praktische Beispiele gegeben.

F. Peters (Hagen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Sinha, P. R. und A. K. Choudhury-Calcutta, **Adsorption of Phosphate and other Anions by Aluminium Oxide** (Adsorption von Phosphat- und anderen Ionen durch Aluminiumoxyd). (J. Indian Chem. Soc. **31,** 211, 1954). (9 S.)

Während Anionen wie Cl', SO_4", CrO_4" von Al_2O_3 nur locker adsorbiert und leicht wieder durch OH'-Ionen ersetzt werden können, ist die Anlagerung von PO_4"'-Ionen ein Vorgang, der bereits einer chemischen Reaktion nahekommt. Der zahlenmäßige Adsorptionswert ist höher, der Ersatz des PO_4"'-Ions durch gewöhnliche anorganische Anionen unvollkommen. Oxalation und Citration nehmen, obgleich fähig, PO_4"' an Al_2O_3 zu ersetzen, eine bestimmte Menge Al_2O_3 mit in Lösung, die dem Wertigkeitsunterschied zwischen den sich ersetzenden Ionen entspricht. Es wird angenommen, daß PO_4"'-Ionen auf Al_2O_3-Oberflächen als $AlPO_4$ bzw. als $AlPO_4$-Hydrate gebunden sind. Ähnliche Annahmen gelten auch für die Adsorption von F'-Ionen an Al_2O_3-Oberflächen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Allan, A. J. G. und A. E. Alexander, **A Study of Monolayers at Low Surface Pressures.** (Eine Untersuchung von monomolekularen Schichten bei niedrigen Oberflächendrucken). (Trans. Faraday Soc. **50,** 863, 1954). (10½ S.)

Es wird eine Filmwaage mit einer Empfindlichkeit von ca. 0,001 dyn/cm beschrieben. Hiermit werden Oberflächenfilme von Myoglobin, Hämoglobin, Eieralbumin, Insulin, Fraktionen von oxydiertem Insulin sowie Copolymere aus Styrol und Vinylpyridiniumbromid, auf einer wäßrigen Lösung von 25% $(NH_4)_2SO_4$ gespreitet, bei Oberflächendrucken bis herab zu etwa 0,01 dyn/cm untersucht. Die Bestimmung des Molekulargewichtes (MG) auf Grund der Gleichung $\Pi A = \Pi A_0 + n\,RT$, wobei Π der Oberflächendruck, A die Gesamtfläche, A_0 der Flächenbedarf der den Film bildenden Moleküle und n die Molzahl ist, ist nur mit gewissen Einschränkungen möglich. Die hierzu notwendige Extrapolation der ΠA-Π-Kurve auf $\Pi = 0$ wird dadurch ungenau, daß wegen der intermolekularen Anziehungskräfte die Kurve meistens nicht linear verläuft und daß bei sehr kleinen Drucken geringe Fehler in der Druckmessung sich sehr stark auf das berechnete MG auswirken. Bei den Copolymeren aus Styrol und Vinylpyridiniumbromid wurden an der Grenzfläche Wasser-Luft MG erhalten, die mit den aus dem osmotischen Druck ermittelen MG befriedigend übereinstimmen. An der Grenzfläche Wasser-Petroläther werden jedoch bei diesen Copolymeren MG von der Größenordnung der Grundeinheiten erhalten. Die polaren Gruppen verhalten sich hier also wie selbständige Einheiten. Trotz der Einschränkungen in der Brauchbarkeit der Methode für die MG-Bestimmung wird sie als geeignet angesehen, um zwischen Proteinen und ihren Dissoziationsprodukten zu unterscheiden.

H. Lange (Düsseldorf)

Cockbain, E. G.-Welwyn Garden City, Herts, **The adsorption of sodium dodecyl sulphate at the oil-water interface and application of the Gibbs equation.** (Die Adsorption von Na-Dodecylsulfat an der Grenzfläche Öl-Wasser und Anwendung der Gibbsschen Gleichung). (Trans. Faraday Soc. **50,** 874, 1954). (7½ S.)

Für oberflächenaktive Elektrolyte gilt bei Anwesenheit von einem Überschuß eines anorganischen Salzes die Gibbssche Gleichung in der Form $-d\gamma = RT\,\Gamma'\,d\ln C$, wenn γ die Grenzflächenspannung, C die Konzentration in der Lösung und Γ' die Oberflächenkonzentration ist. Enthält die

Lösung aber nur den oberflächenaktiven Elektrolyten A^+B^-, und kann $\Gamma'_{A^+} = \Gamma'_{B^-}$ gesetzt werden, so sollte — d γ = 2RT Γ'_{B^-} d ln m $_{AB}$ f $_{A^+, B^-}$ gelten (m $_{AB}$ = Molalität, f $_{A^+, B^-}$ = mittlerer Aktivitätskoeffizient). Die Gültigkeit der letzteren Gleichung konnte für die Adsorption von Na-Dodecylsulfat an der Grenzfläche Wasser n-Dekan bestätigt werden, und zwar durch unmittelbare Messung der Adsorption an einer Emulsion von n-Dekan in Na-Dodecylsulfatlösung und Vergleich mit der aus der Grenzflächenspannung berechneten Adsorption, wobei sich unter Anwendung dieser Gleichung eine hinreichende Übereinstimmung ergab. Die erhaltenen Wertepaare für den Spreitungsdruck Π und die Fläche A pro Molekül stehen im Einklang mit einer von Davies abgeleiteten zweidimensionalen Zustandsgleichung für ionisierte monomolekulare Filme.

H. Lange (Düsseldorf)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Stern, K. H.-Fayetteville, Arkansas, **Liesegang Rings in inhomogeneous media. Partially coagulated gelatin** (Liesegangs-Ringe in inhomogenen Medien. Teilweise koagulierte Gelatine). (J. Coll. Sci. **9**, 329, 1954). (9. S.)

Die Bildung von Liesegang-Ringen wurde in mit Methanol teilweise koagulierter Gelatine untersucht, und zwar in Proben mit starken Inhomogenitäten und solchen, die eine gleichförmige Verteilung der koagulierten Einheiten aufwiesen. Der Einfluß der Inhomogenitäten des Mediums auf die Ringbildung wird beschrieben. Bei der Prüfung der Diffusionsgleichung für die verschiedenen Medien ergab es sich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Methanolkonzentration abnimmt.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Henglein, F. A. u. W. Krohe-Karlsruhe, **Über die Gelbildung bei der Reaktion von Methyl-silanolen mit wassergelöster Monokieselsäure.** (Makrom. Chem. **13**, 171, 1954). (8 S.)

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Dimethyl-silandiol mit Monokieselsäure in wäßriger Lösung zeigte sich Abhängigkeit der Reaktionsprodukte vom p_H-Wert der Lösung und der Konzentration der reagierenden Stoffe. Ein klar durchsichtiges Gel erhält man demnach bei p_H-7, wobei Voraussetzung ist, daß auf die 8 miteinander reagierenden OH-Gruppen der Monokieselsäure höchstens eine OH-Gruppe des Dimethylsilandiols trifft. Bei kleineren Hydroxylgruppenverhältnissen tritt zunehmende Trübung des Gels auf.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Pilpel, N.-London, **On gel formation in soaps** (Über Gelbildung in Seifen). (J. Colloid Sci. **2**, 285, 1954). (15 S.)

Wäßrige Seifenlösungen bilden bei Zugabe von Elektrolyten viskos-elastische Gele. Es wird angenommen, daß die Gelbildung mit dem Übergang von kleineren Kugelmizellen in größere zylindrische Stäbchenmizellen zusammenhängt. Auf Grund geometrischer Erwägungen über die Änderung der freien Kohlenwasserstoffoberfläche der Mizellen bei diesem Vorgang und unter Berücksichtigung der van der Waalsschen und der von der Elektrolytkonzentration abhängigen Coulombschen Kräfte werden Gleichungen abgeleitet, aus denen die Bedingungen für den Übergang der Kugelmizellen in größere Stäbchenmizellen und damit die Gelbildung entnommen werden können. Daraus lassen sich die speziellen Geleigenschaften von Na-Oleat, -Elaidinat und -Oleylsulfat, ferner Beobachtungen über die Strömungsdoppelbrechung und den Einfluß der Kettenlänge der Seifen, der Zugabe langkettiger Alkohole und perfluorierter Verbindungen auf die Geleigenschaften erklären.

H. Lange (Düsseldorf)

Chatterjee, B. K. und S. R. Palit-Calcutta, **Solubilising Effect of some Basic Organic Compounds on Lead and Zink soaps** (Solubilisierende Wirkung einiger basischer organischer Verbindungen auf Blei- und Zinkseifen). (J. Ind. Chem. Soc. **31**, H. 6, 421, 1954). (4½ S.)

Die Temperatur, bei der Blei- oder Zinkseifen in Chloroform bei bestimmtem Mischungsverhältnis in Lösung gehen, kann durch geeignete Zusätze erniedrigt werden. Eine solche solubilisierende Wirkung zeigen in hohem Maße Amine. Die Reihenfolge der Wirksamkeit unter ihnen ist: sekundär > primär > tertiär. Ketone, Äther und Nitroverbindungen sind praktisch wirkungslos. Dagegen haben Glykole eine beträchtliche solubilisierende Wirkung, wenn auch in geringerem Maße als Amine. Besonders wirksam sind Verbindungen, die Glykol und sekundäres Amin zugleich sind, wie z. B. Diäthanolamin. Die Beobachtungen werden auf Grund einer Komplexbildung zwischen dem solubilisierenden Agens und dem Metall der Seife erklärt.

H. Lange (Düsseldorf)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Rånby, G.-Uppsala, **Über die Feinstruktur der nativen Cellulosefasern.** (Makromol. Chem. **13**, 40, 1954). (13 S.)

Die Zellulosemakromoleküle sind in der nativen Zellulose (etwa 100) zu Strängen von ca. 100 Å Dicke zusammengefaßt, die nicht etwa erst ein Abbauprodukt sind. Diese wiederum treten (besonders nach dem Mahlen oder nach Ultraschallbehandlung sichtbar) in lamellenförmigen Aggregaten auf, wobei Stränge mit demselben Gitterplan (101), welcher nach Frey-Wyssling auch die höchste OH-Gruppenkonzentration aller Hauptpläne hat, überwiegend in derselben Lamellenebene liegen. Diese Lamellen sind als Bruchstücke in Zylinderform in der Sekundärwand abgelagerter Zellulose anzusehen. Wie für jeden Kristall, so wird auch für die dünnen Zellulosestränge eine röntgenamorphe Außenschicht angenommen. Für die Frey-Wysslingsche Vorstellung, daß die Elementarfibrillen wieder aus vier dünneren Zellulosesträngen zusammengesetzt seien, konnte Vf. keine experimentellen Anhaltspunkte finden. Native Zellulose erleidet durch Hydrolyse mit 2,5 n Schwefelsäure (4 Stunden Kochen) einen Substanzverlust von 5—10 % ohne daß der kristalline Anteil des Rückstandes sich erhöht (was bei Holzzellulose der Fall ist). Die mittlere Länge der Rückstandpartikel von etwa 500 Å scheint im Gegensatz zu früheren Auffassungen ohne besondere strukturelle Bedeutung zu sein. (Vgl. A. Sharpless, Die Hydrolyse von Zellulose. II. Teil. Säure empfind-

liche Bindungen in ägyptischer Baumwolle. J. Polymer Science 14, 95 (1954). Der Ref.) Die oben genannten Lamellen lassen sich mit Ultraschall nicht oder nur ungenügend in Elementarfibrillen zerlegen; dagegen geht dies bei Holzzellulosen leicht, die beträchtliche Mengen Hemizellulose enthalten. Die Merzerisierung erfolgt bei Holzzellulose (0° C) schon mit 5—7,5 % NaOH, bei Baumwolle mit 7—9,5, bei Bakterienzellulose mit 9—11 %; diese Unterschiede bleiben auch bestehen, wenn man die Fasern in Pulver verwandelt. Sulfatzellstoffe sind etwas widerstandsfähiger gegen Lauge als Sulfitzellstoffe.

A. Sippel (Freiburg i. Br).

b) Uebrige Kohlenhydrate

Dettmar, N. und W. Schwarz, Berlin, **Die qualitative elektronenmikroskopische Darstellung von Stoffen mit der Gruppe CHOH' — CHOH. Ein Beitrag zur Elektronenfärbung.** (Z. wiss. Mikroskop. **61;** 423, 1954). (5 S.)

Perjodsäure oxydiert die 1,2-Glycolbindung CHOH-CHOH zu zwei Aldehydgruppen. Aus einer geeigneten Silberlösung reduzieren diese das Metall. Wie andere meist schwermetallhaltige „Elektronenfärbemittel" vermag dieses Silber im Elektronenbild eine besondere Kontrastwirkung hervorzurufen. Es bietet sich auf diese Weise eine spezifische elektronenmikroskopische Nachweisreaktion für Polysaccharide und Proteinkomplexe, welche die genannte Gruppe im reaktionsfähigen Zustand enthalten. Die Technik wird im einzelnen beschrieben.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Ulmann, M. und Wendt, B.-Potsdam-Rehbrücke, **Zur Kenntnis des Amylopektins der Kartoffelstärke.** (Makromol. Chem. 12, 155 1954). (12 S.)

Benutzt man für das Chromatogramm von 0,05 % Stärkelösungen eine in ihrem Oberteil leicht angesäuerte Aluminiumoxydsäure, so wird das Amylopektin im oberen sauren Teil absorbiert, während die Amylose im unteren, basischen Teil festgehalten wird. Bei der Entwicklung mit Jod-Jodkaliumlösung ergibt das Amylopektin eine hellviolette, die Amylose eine hellblaue Färbung, in welchen sich noch einige Unterzonen abgrenzen lassen. Das Amylopektin muß daher aus Molekülen unterschiedlicher Konstitution zusammengesetzt sein. Die Trennungsverfahren beeinflussen diese Zusammensetzung, da die Untersuchung von 6 verschieden hergestellten Amylopektinen unterschiedliche Ergebnisse zeigen; es können sich sogar farbige Zonen im basischen Bereich ausbilden. Ferner ist zu beobachten, daß die isolierten Präparate durch die Abtrennung uneinheitlicher als die reine unfraktionierte Stärke werden. Weiterhin läßt die Verdünnung der Untersuchungslösung neue Komponenten auftreten. Wahrscheinlich zerfallen größere Molekülaggregate.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

c) Leim, Gelatine und natürliche Klebstoffe

Morton, M., S. Kaizerman und M. W. Altier-Akron, Ohio, **Swelling of latex particles** (Quellung von Latex-Teilchen). (J. Coll. Sci. **9,** 300, 1954). (12 S.)

Löslichkeitsgleichgewicht und Lösungsvermögen der Lösungsmittel Styrol, Toluol und Chlorcyclohexan wurden für eine Reihe von Poly-Styrol-Latex-Fraktionen mit unterschiedlicher Teilchengröße bestimmt. Entsprechend den Voraussagen einer theoretischen Beziehung, die für das Quellungsgleichgewicht von Latex-Teilchen abgeleitet wurde, ergibt sich, daß die von den Partikeln im Gleichgewichtszustand beanspruchte Lösungsmittelmenge eine lineare Funktion des Teilchendurchmessers ist, und umgekehrt proportional der Grenzflächenenergie an der Teilchenoberfläche. Ein Einfluß der Molekulargewichte auf die Einstellung des Quellungsgleichgewichtes war nicht festzustellen. Löst ein Lösungsmittel die polymere Substanz gut, so muß dies nicht notwendigerweise bedeuten, daß in diesem Falle auch die Teilchen stärker quellen; denn das Lösungsmittel kann dabei eine höhere Grenzflächenspannung gegen die wäßrige Phase aufweisen. Als beste Methode zur Bestimmung der durchschnittlichen Teilchengröße im Latex bei der Abschätzung des Quellungsgleichgewichtes erwies sich die Seifentitration.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Merret, F. M.-Welwyn Garden City, Herts, **The Interaction of Polymerizing Systems with Rubber and its Homologues** (Die Einwirkung von Kautschuk und seiner Homologen auf polymerisierende Systeme. Teil 2: Die Einwirkung von Kautschuk auf die Polymerisation von Methylmethacrylat und Styrol). (Trans. Far. Soc. **50,** 759, 1954).

Nach der Polymerisation einer Mischung von 50 % Methylmethacrylat bzw. Styrol in 45 % Benzol und 5 % Kautschuk sind durch Methanol 3 Fraktionen ausfällbar. Als erstes wird Kautschuk abgeschieden, dann ein Mischpolymerisat und zum Schluß das reine Polymerisat. Das Mischpolymerisat besteht aus einem Kautschukmolekül mit kurzem Polymerseitenketten. Die Ausbeute hängt vom Katalysator ab Azoisobutyronitril bildet wenig, Benzoylperoxyd erheblich mehr. Der Reaktionsmechanismus kann daher nicht der einer einfachen Übertragung sein. Die an ein Kautschukmolekül vom Molekulargewicht 180 000 angebauten Polymethacrylatseitenketten haben ein Einzelmolekulargewicht von ca. 2500. Das gesamte Seitenkettenmolekulargewicht je Kautschukkette beträgt je nach den Versuchsbedingungen 6000—99 000. Die entsprechenden Werte für das Polystyrol sind je Einzelkette 2000, Gesamtstyrol 5000—60 000.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

d) Elastomere und Weichmacher

Stuart, H. A.-Hannover, **Die Textur von kristallinen Hochpolymeren.** (Kunststoffe **44,** 285, 1954).

In einer Diskussion der wichtigsten Einzelheiten des Kristallisations-und Schmelzvorganges bei hochpolymeren Stoffen werden u. a. die Änderungen des Ordnungszustandes in der Schmelze und das sog. Erinnerungsvermögen einer Schmelze besprochen. Der Begriff Erinnerungsvermögen bezeichnet hier die Tatsache, daß beim Aufschmelzen einer partiell kristallinen hochpolymeren Substanz Sphärolite an der alten Stelle (wo also im festen Zustand bereits solche lagen) über eine heterogene Keimbildung entstehen. Auf Grund der in der Literatur beschriebenen Versuche über die Abhängigkeit des Schmelzbereiches von der thermischen Vorgeschichte des Materials wird die Kristallitbildung bei getempertem Polyurethan und Kautschukproben besprochen. Mangels einer befriedigenden Theorie des Schmelzens und der Kristallisation hochpolymerer Substanzen folgt eine qualitative molekulare Erklärung für die Exi-

stenz des endlichen Schmelzbereiches und für dessen Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur. Das entwickelte Bild gestattet die Deutung der Versuchsergebnisse am Kautschuk und an Polyurethanproben bezüglich des Schmelzintervalles und der Unabhängigkeit des Schmelzintervalles vom kristallinen Anteil.

Zum Problem der molekularen Textur in Hochpolymeren wird die Sphärolith- und Fibrillenstruktur diskutiert. Ausgehend von Röntgenuntersuchungen gilt dasselbe für die durch Temperung erreichbare Umgruppierung der kristallinen Bereiche zu einer besseren örtlichen und auch über größere Räume sich aufbauenden Struktur. Zu den lange bekannten Sphärolitstrukturen gesellen sich neuerdings die sog. Fibrillenstrukturen. Solche Überstrukturen wurden mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Abschließend wird auf molekularkinetischem Wege über sog. Sekundärkeime die Ausbildung einer Fibrillenstruktur gedeutet. Hierzu fehlt zur Zeit experimentelles Material, um weitere wichtige Aussagen zu gestatten.

K. Jäckel (Marburg/L.)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Sonne, H.-Leverkusen, **Zur Funktion und Technologie der Trockenkleber.** (Kunststoffe Bd. **44,** 385. 1954). (3 S.).

Unter „Trockenkleber" versteht der Verfasser die sonst meist als Haftkleber bezeichneten Klebstoffe, die man zur Herstellung von Pflastern, Klebebändern und ähnlichen Materialien benutzt. Diese müssen die Eigenschaften haben, beim Andrücken zu kleben, wobei die Klebefestigkeit ein bestimmtes Maß nicht überschreiten darf. Derartige Klebstoffe erhält man aus Kautschuken durch Zumischung von Harzen, Weichmachern, Lösungsmitteln und gegebenenfalls Füllstoffen. Noch bessere Effekte erzielt man mit Polyisobutylen. Polyisobutylengemische mit einer bestimmten Verteilung des Polymerisationsgrades und überwiegendem Anteil an niederen Polymeren ergeben auch ohne Zusatz von Harzen und Weichmachern gute Haftkleber.

R. Wöhler

Schröter, G. A. und P. Riegger-Wesseling, **Über die Synthese neuer lichtempfindlicher Kunststoffe.** (Kunststoffe **44,** 278, 1954).

Die Verfasser berichten über neue photochemisch aktive Kunststoffe mit hoher Eigenlichtempfindlichkeit, d. h. über neue Substanzen, die aus einer hochmolekularen Trägerkette bestehen, an die lichtempfindliche Komponenten substituiert sind. Die photochemische Aktivität beruht auf der unter Lichteinwirkung stattfindenden Vernetzung über die Substituenten. Dadurch ändern sich hauptsächlich die physikalischen Eigenschaften der Kunststoffe, insbesondere nimmt die Löslichkeit ab. Nach Hinweisen auf bisher bekannte Erfahrungen und Ergebnisse auf diesem Arbeitsgebiet wird die hier große Wirkungssteigerung des photochemischen Effektes diskutiert (Vernetzung, bzw. Abbau in Sauerstoffgegenwart).

Ausgehend von der Tatsache, daß Verbindungen mit mindestens drei linear annulierten iso- oder heterocyclischen Sechserringen (Anthracen, Acridin usw.) photochemisch im Kautschuk hochwirksam sind, wurden Verbindungen synthetisiert, die solche Gruppen über Hauptvalenzen an lineare hochpolymere Ketten gebunden enthalten. U. a. wurde das 9-Anthracenaldehydacetal des Polyvinylalkohols dargestellt. Die nicht acetalisierten Gruppen wurden nachträglich verestert. Ohne experimentelle Einzelheiten anzugeben, wird auf die Möglichkeit hingewiesen, lichtempfindliche Hochpolymere aus entsprechenden niedermolekularen Grundbausteinen aufzubauen. Das obenangeführte Polyvinylalkoholderivat ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen löslich, sehr temperaturbeständig und wird durch kurzzeitige Belichtung auch im Hochvakuum unlöslich. Im UV-Licht zeigt der Kunststoff stark blaue Fluoreszenz.

Anwendungstechnisch liegt zunächst die besondere Verwendbarkeit solcher Stoffe auf graphischem Gebiet, nämlich im Offsetdruck zur Herstellung neuartiger, lagerbeständiger und einfach verarbeitbarer Druckplatten. Darüberhinaus scheinen diese Substanzen aussichtsreiche Möglichkeiten für die Grundlagenforschung zu bieten (Vernetzungs-, Quellungs-, Weichmacherfragen usw.).

K. Jäckel (Marburg/L.)

Shultz, A. R.-Cambridge, Mass., **Polyvinylacetate. A Light Scattering and Viscosity Study** (Polyvinylacetat. Untersuchung der Lichtstreuung und Viskosität). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 3422, 1954). (8 S.)

Ziel der Untersuchungen (Phasen-Gleichgewichts-, Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen) war die experimentelle Ermittlung der Beziehungen zwischen Molekulargewichten, Abständen der Knäuelenden, Viskositätsgrenzwerten und den osmotischen 2. Virialkoeffizienten von sorgfältig hergestellten hochmolekularen Polyvinylacetatfraktionen in verdünnten Lösungen. Dabei ergab sich, daß das Verhältnis der Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Radien einer linearen polymeren Kette zu ihrem Molekulargewicht, also R^2/M, größer wird mit steigendem Werte des Molekulargewichtes für eine hochpolymere Substanz im thermodynamischen Sinne guten Lösungsmitteln. Die Theorie von Flory-Fox für die Grenzviskositätszahl kann anscheinend bei hochmolekularen Fraktionen von Polyvinylacetat in Methyl-Äthyl-Keton angewandt werden. Die osmotischen 2. Virialkoeffizienten, A_2, stehen in empirischem Zusammenhang mit M_w, R^2_w und $[\eta]$, und gleichen den Werten, die qualitativ aus neueren thermodynamischen Theorien abgeleitet werden können.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Winger, A. G., G. W. Bodamer u. R. Kunin-Philadelphia, **Einige elektrochemische Eigenschaften von neuen synthetischen Ionenaustauschermembranen.** (J. Electrochem. Soc. **100,** 178, 1953). (6½ S.)

Die physikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften von Ionenaustauschermembranen Amberplex C-1 und Amberplex A-1, die in neuerer Zeit von der Röhm & Haas Company, Philadelphia, entwickelt wurden, werden untersucht und auf Grund der Theorie der Donnan-Membran-Gleichgewichte für Polyelektrolytmembranen gedeutet. Für diese Membranen wurde ein homogenes einphasiges Modell als gültig angenommen. Es wurde gefunden, daß die Kationenaustauschermembran Amberplex C-1 vorzugsweise durchlässig für Kationen ist, und daß sich der Grad der Selektivität

mit der Konzentration des angrenzenden Elektrolyten ändert. In ähnlicher Weise wurde gefunden, daß die Anionenaustauschermembran Amberplex A-1 vorzugsweise anionenpermeabel ist. Die Leitfähigkeit beider Membranen ergab sich als eine Funktion der Konzentration und der Eigenart des angrenzenden Elektrolyten. Die elektrochemischen Eigenschaften der Membranen wurden in Beziehung zur Festionenkonzentration und dem Grad der Hydratation gebracht. Die Membranen lassen sich für verschiedene Zwecke in der Praxis einsetzen.

F. Peters (Hagen)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Maron, S. H. u. M. E. Elder-Cleveland, **Bestimmung der Oberfläche und Teilchengröße von synthetischem Latex durch Absorption. III. Latices mit hohem Anfangsseifengehalt.** (J. Coll. Sci. **9,** 263, 1954). (6 S.)

Die Teilchengröße eines synthetischen Latex kann nach der Seifenmethode nicht bestimmt werden, wenn sein Seifengehalt größer als die kritische Micellkonzentration ist. Es wird gezeigt, daß in diesem Falle sowohl bei Fettsäure- als auch bei Harzseifen mit einem anderen „unterkritischen" Latex-Seifengemisch zurücktitriert werden kann. Der Endpunkt ist genau konduktometrisch bestimmbar.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Crampsey, E., H. Gordon u. J. W. Sharpe-Glasgow, **Elektronenmikroskopische Untersuchung des Reaktionsortes von Latex.** (J. Coll. Sci. **9,** 185, 1954). (6 S.)

Bei der Chlorierung eines Latex reagiert die Tröpfchenoberfläche sehr schnell, das Innere langsam. Die Oberflächenschichtdicke ergibt sich zu 15 Å, sie nimmt mit steigender Temperatur zu. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß der Tröpfchendurchmesser des Kautschuklatex 4500 Å beträgt, von synthetischen 460—1175 Å. Er ändert sich während der Reaktion nicht. Bedampft man die aufzunehmenden Proben mit Gold-Palladium, so vergrößert sich der Durchmesser des auszumessenden Tröpfchenbildes um 230 Å. Bei der Vulkanisierung eines Latex ist daher zu erwarten, daß die Tröpfchenhülle durchvulkanisiert wird, bevor das Innere reagiert.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Ehrlich, G. und P. Doty-Cambridge, Mass., **Macro-ions. III. The solutions behavior of a Polymer ampholyte.** (Makro-Ionen. III. Das Verhalten eines polymeren Ampholyten in Lösung). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 3764, 1954). (13 S.)

Ziel der Untersuchungen war die Aufklärung des Einflusses der elektrostatischen Anziehungen zwischen sauren und basischen Gruppen auf Konfiguration und Verhalten eines nicht-starren Makroions in Lösung. Als Modellsubstanzen dienten Mischpolymere aus Methacrylsäure und 2-Dimethylaminoäthylmethacrylat. Dabei erwies sich die Substanz mit 53,7% Methacrylsäure als wasserlöslich im gesamten pH-Bereich und somit geeignet für die Durchführung von Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen. Am isoelektrischen Punkt zeigte es sich bei Abwesenheit von Salz, daß das Poly-Ampholytmolekül gegenüber den Verhältnissen bei höherer Ionenstärke kontrahiert und der zweite Virialkoeffizient negativ wurde, sowie die Intensität des Streulichtes mit zunehmendem Beobachtungswinkel zunahm. Aus diesen experimentellen Ergebnissen, wie auch aus eingehenden theoretischen Überlegungen, geht hervor, daß die Molekülausdehnung durch die intramolekulare Anziehung entgegengesetzt geladener Segmente abnimmt; dies muß am isoelektrischen Punkte in verstärktem Maße geschehen, da dort beide Ladungsarten vorliegen. Die zwischenmolekulare Anziehung verursacht bestimmte Schwarmbildungen, wobei aber im Gegensatz zu den Molekülen ungeladener Polymerer im Gebiete der Phasentrennung keine oder nur sehr geringe gegenseitige Durchdringung stattfindet. pH-Änderungen vom isoelektrischen Punkte weg zerstören diese Gruppierungen, wobei an ihre Stelle eine Anordnung der Moleküle entsprechend der gegenseitigen Abstoßung gleichsinniger Ladungen tritt, was durch einen großen positiven zweiten Virialkoeffizienten charakterisiert wird. Bei Lösung in O. 1 M — NaCl zeigte sich ähnliches Verhalten wie bei ungeladenen Polymeren, aber selbst da liegen noch Hinweise für gegenseitige elektrostatische Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Segmenten vor.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Patat, F. und J. Hartmann-Hannover, **Zur Ermittlung der Viskositäts-Molekulargewichtsbeziehung bei strukturviskosen Lösungen Hochpolymerer** (Naturwiss. **41,** 526, 1954). (½ S.)

Versuche mit verschiedenen Konzentrationen zweier Dextrane in Wasser zeigen die Möglichkeit, das Fließverhalten entsprechend der Beziehung von Ostwald-de Waele nach $dv/dx = \alpha/\eta' \cdot \tau^n$ zu charakterisieren, wobei $n = 1 + k \cdot c$. Die Ermittlung von n für eine Konzentration ermöglicht dann jene von n oder η' für beliebige Konzentrationen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Foster, G. L.-Slough, Bucks, **The Kinetics of Phenol-Styrene-Reaction** (Die Kinetik der Phenol-Styrol-Reaktion). (J. Chem. Soc. **1954,** 2788). (6 S.)

Untersuchungen der durch Säuren katalysierten Additionsreaktion zwischen Styrol und Phenol, die zur Bildung von o- und p-1-Phenyläthylphenolen führt, ergaben, daß diese in essigsaurer Lösung nach der 2. Ordnung verläuft. Theoretische Überlegungen, wie auch das Experiment, führen zur gleichen Beziehung zwischen der Ausgangskonzentration an Phenol und der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion. Letztere ist proportional der Konzentration der Acetoxonium-Ionen, woraus zu schließen ist, daß diese bei der Reaktion als effektiver Katalysator wirken.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

VII. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse usw.

Scheifele, B. F. H.-Heidelberg, **Bemerkungen zu reaktionsfähigen Grundier- bzw. Rostschutzmitteln.** (Werkstoffe und Korrosion **4,** 208, 1953). (1 S.)

Reaktive Grundiermittel mit Gehalt an Säure reagieren mit dem Metall unter Bildung einer unlöslichen komplexen Metallsalz-Pigment-Harzverbindung. Als Bindemittel werden Mischpolymerisate bzw. Kunstharze, z. B. Polyvinylbutyrat, verwendet. Phosphorsäure dient im allgemeinen als reaktive

Komponente. Als antikorrosives Pigment wird Zn-chromat verwendet. Durch Zusatz von lamellaren Pigmenten bei Al-Pulver, Glimmer, Talkum, wird die Haftfähigkeit und Undurchlässigkeit des Schutzfilms verbessert. Die reaktiven Grundiermittel werden in dünner Schicht aufgebracht. Bei stärkerer Korrosionsbeanspruchung des Gesamtanstriches ist noch eine Abdeckung mit antikorrosiven Grundierfarben notwendig. Sie ergeben auf Eisen, Aluminium, Leichtmetallen und verzinktem Eisen einen antikorrosiven Deckfilm und einen haftfesten Verankerungsgrund für die nachfolgenden Farbschichten.

F. Peters (Hagen)

Elfisch, B.-Heidelberg, **Reaktionsprimer in der Metall-Lackierung, Fortschrittsbericht über Wirkungsweise, Aufbau und Anwendung der Metall-Lackierung.** (Werkstoffe und Korrosion **5,** 54, 1954). (2 S.)

Die komplexen Reaktionen, die bei Auftrag von Reaktionsprimer auf Metall ablaufen, führen zur Bildung einer unlöslichen metallorganischen Deckschicht, die zugleich mit dem Grundmetall und den aufliegenden Anstrichschichten verwächst. Der Aufbau der Reaktionsprimer hängt von der zu schützenden Metallart ab. Neuere Erfahrungen mit diesen „Metallwandlern" werden mitgeteilt.

F. Peters (Hagen)

Schurz, J.-Oderbruch, **Über die Umsetzungsprodukte von Diäthylchloracetamid mit Cellulosexanthogenat und mit Trithiokohlensäure.** (Makrom. Chem. **13,** 223, 1954). (5¼ S.)

Von dem von Fink, Stahn und Matthes (Angew. Chem. **47,** 602 (1954 zur Bestimmung des Gammawertes (Substitutionsgrades von Viskose) eingeführten Umsetzungsprodukt von Cellulosexanthogenat mit Diäthylchloracetamid wird das UV-Spektrum, das rheologische und röntgenographische Verhalten untersucht. Ferner wird das UV-Spektrum der bei p_H 7-10 aus Trithiokohlensäure und Diäthylchloracetamid gebildeten Bis-Diäthylacetamido-Trithiokohlensäure untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Dolmetsch, H., **Über morphologische Voraussetzungen für eine einheitliche Kettenlänge der nativen Faserzellulose.** (Makrom. Chem. **13,** 130, 1954). (11 S.)

Es werden Querunterteilungen der nativen Zellulosefasern beschrieben, deren Abstände wesentlich größer sind als die bisher gefundenen Lockerstellenabstände. Sie entsprechen größenordnungsmäßig der Länge eines nicht abgebauten Zellulosemakromoleküls. Diese Querunterteilungen werden durch enzymatische Behandlung und Anwendung verschiedener Quellungsmittel sichtbar gemacht. Die Querunterteilungen sind in schraubenförmig verlaufenden Flächen zusammengefaßt. Die Untersuchungen umfaßten außer Baumwolle auch Fichtenzellstoff, Fichtenholz, bzw. Fichtenstammholz und Fichtenzweigholz sowie Buchenzellstoff.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Peterson, R. F., R. L. McDowell und B. J. Harrington-Philadelphia, **Crossbonding of Casein Bristle Fiber** (Vernetzung von Kaseinborstenfasern). (Text. Res. J. **24,** 747, 1954). (6½ S.)

Behandelt man Kaseinfasern, die mit Formaldehyd gehärtet sind, mit Resorzin (und anderen aromatischen Poly-oxy-Verbindungen) und Formaldehyd nach, trocknet und erwärmt, so tritt eine Verminderung der Wasseraufnahme ein, die auf Vernetzung zurückzuführen ist. Es werden die günstigsten Verfahrensweisen beschrieben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Barnard, W. S. und H. J. White jr.-Princeton, N. J., **The Swelling of Hair and a Viscose Rayon Monofil in Aqueous Solutions** (Die Quellung von Haar und von Viskosereyon-Einzelfaser in wäßrigen Lösungen). (Text Res. J. **24,** 695, 1954). (10 S.)

Die Messungen erfolgten mikroskopisch, wobei die Fasern sich in einer Zelle befanden, die mittels Thermostat temperaturkonstant gehalten werden konnte. Benutzt wurden Alkalisalzlösungen und im Fall des Haares auch Salzsäure (Maximum bei p_H 1). Die durch die Lösung verursachte Quellung übertraf die durch Wasser bewirkte, ausgenommen Kochsalzlösung. Besonders hohe Quellung wird bei Haar mit Lithiumchlorid- und Lithiumbromidlösung dann erreicht, wenn man nach und nach in Lösungen steigender Konzentration eingeht; benutzt man dagegen sofort die höchste Konzentration, so tritt sogar eine Volumverminderung auf.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Haller, R.-Basel/Riehen, **Über den Feinbau von Viskosekunstseide und Kupferkunstseide.** (Mell. Text. Ber. **35,** 965, 1954). (2½ S.)

Zur Klärung der Frage, ob in die Kupfer- bzw. Viskosekunstseide größere Strukturelemente der nativen Zellulose übergehen (Dermatosomen oder dergl.), werden die Fasern mit gesättigtem Chlorwasser behandelt. Hierbei tritt der Zerfall der Kupferkunstseide viel später als der der Viskosekunstseide ein. Die Bruchstücke haben Fasercharakter und zeigen nach Behandlung mit Schwefelsäure von der Dichte 1,535 im Falle der Viskosekunstseide körnige Struktur. Behandelt man vor der Schwefelsäurezugabe mit J + JK oder mit Chlorzinkjod, so bekommt man Dunkelfärbung bzw. Violettfärbung. Behandelt man die durch Chlorwasserbehandlung erzielten Faserfragmente mit Äthylendiaminkupfer, so erfolgt die Einwirkung im Fall der Viskosekunstseide viel langsamer als im Fall der Kupferkunstseide. Den Nachweis der körnigen Struktur kann man auch mittels der Xanthogenatlösung (Spinnlösung) direkt führen, indem man eine dünne trokkene Xanthogenatschicht zunächst mit Alkohol, dann mit Wasser und schließlich mit Schwefelsäure der obigen Dichte behandelt. Den Umstand, daß die körnige Struktur vorzugsweise im Innern der Bruchstücke auftritt, bringt Vf. mit der von Weltzien festgestellten Pseudokutikula der Viskosefaser und mit den schichtweise verschiedenen (von Elöd festgestellten) Eigenschaften der Viskosekunstseidefaser in Zusammenhang. Vf. ist der Auffassung, daß bei Viskosekunstseide gewisse Strukturelemente der vegetabilischen Zellwände (ohne Xanthogenierung) in die Xanthogenatlösung und in die Faser übergehen, während bei Kupferkunstseide nichts Entsprechen-

des stattfindet. Diese Auffassung wird durch eine Verschiedenheit im färberischen Verhalten gestützt: Bei der Anfärbung mit Kongorot (mit anschließendem starken Auswaschen) wird die Kupferkunstseide viel stärker angefärbt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kirkwood, Ch. B. jr., Bellamy, O. B., Kendrick, N. S. und Brown, H. M.-Clemson, S. C., **Measurement of Triboelectrie Response of Raw Cottons.** (Messung des triboelektrischen Verhaltens von Rohbaumwolle bei der Reibung). (Text. Res. J. **24,** 853, 1954). (8 S.)

Unter Benutzung eines standardisierten Reibevorgangs wird die Aufladung elektrometrisch (Kommutator-Methode) ermittelt. Es werden ein (faserhaltiger) Wandbelag, Leder, Polystyrol, Kautschuk, Masonite, Lucite, eine Reihe von Baumwollsorten, Zelluloseacetat, Polystyrol, Kork, Glas, Zinn, Aluminium, Kupfer und Blei untersucht, nachdem sie aneinander gerieben worden sind; auch wird der Einfluß des Reibdrucks untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Zahn, W. und K. Traumann-Heidelberg, **Zur Cystinanalyse von Wolle, Arbeitsvorschriften und Anwendungsbeispiele.** (Melliand Text. Ber. **35,** 1069, 1954). (5 S.)

Um die chemischen Veränderungen zu verfolgen, denen Wolle bei der Reinigung, Verarbeitung usw. unterworfen ist, sowie um den Wollgehalt in Fasermischungen zu bestimmen, wird die Bestimmung des Cystingehaltes empfohlen. Die Methode beruht auf der Kolorimetrie einer in gepufferten Wolle-Hydrolysaten bei Gegenwart von Sulfit und Phosphor-9-Wolframsäure auftretenden Blaufärbung (O. Folin und A. D. Marenzi, J. Biol. Chem. **83,** 103, (1929), A. Schöberl und P. Rambacher, Klepzigs Textilzeitschrift 42, 369 (1939).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Boenig, H. und M. Beniers-Krefeld. **Neuer Apparat zur Bestimmung des Reifegrades von Viskose.** (Melliand Text. Ber. **35,** 1119, 1954). (2 S.)

Es wird ein automatisches Viskosimeter beschrieben, welches die Gelbildung zahlenmäßig zu verfolgen gestattet, die bei der Reifebestimmung nach Hottenroth sonst mittels eines Abtropf-Testes festgestellt wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Soffer, L. M. und Carpenter, E., Aberdeen Proving und Ground, **Extensive Amination of Cotton with Ethylenimine** (Ausgedehnte Einführung von Aminogruppen in Baumwolle mittels Äthylenimin). (Text. Res. J. 24, 847, 1954). (5 S.)

Ähnlich wie mit den Hydroxylgruppen des Zelluloseacetats (wobei ein Produkt mit 1% Stickstoff erhalten wird) reagiert Äthylenimin auch mit Baumwolle, wobei Stickstoffgehalte bis 29% erzielt werden. Während im Fall des Zelluloseacetats von Gardner (J. Polymer Sci. **1,** 289 (1946)) die Formulierung cell-O-CH_2CH_2 NH_2 für das Reaktionsprodukt gewählt wird, erscheint in Anbetracht der hohen N-Gehalte, die bei Baumwolle erzielt werden (wenn man im Autoklaven mit dem Reagenz 18 Stunden auf 167° C erhitzt und diese Prozedur evtl. mehrmals wiederholt) die Formulierung cell-[O (CH_2CH_2NH) $CH_2CH_2NH_2]_3$ geboten. Mit zunehmendem N-Gehalt werden die Produkte im Kupferoxydammoniak immer unlöslicher. Nitriert man derartige Produkte, so entstehen instabile Nitroverbindungen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Mercer, E. H.-Princeton, N. J., **The Action on Wool Fibers of Strong Solutions of Urea Containing Reducing Agents** (Die Einwirkung Reduktionsmittel enthaltender konzentrierter Harnstofflösungen auf Wollfasern). (Text. Res. J. **24,** 835, 1954). (6 S.)

Gesättigte wäßrige Harnstofflösungen, die Reduktionsmittel (Natriummetabisulfit oder Thioglykolsäure) enthalten, können bei p_H 8 etwa 25% der Wollsubstanz auflösen; bei dem ungelösten Anteil wird Superkontraktion beobachtet. Werden diese Rückstände wieder gestreckt, so läßt das Röntgendiagramm die β-Form erkennen. Regeneriert man das gelöste Protein, so zeigt es kein Faserbildungsvermögen, wird aber mittels Harnstofflösung bei p_H 8 langsam in ein saures Produkt mit Faserbildevermögen übergeführt, welches sich im Röntgendiagramm als α-Form zu erkennen gibt. Ein gleichartiges Produkt erzielt man, wenn man die Extraktion der Wolle mittels Harnstofflösung (bei Gegenwart von Reduktionsmittel) bei 65° C ausführt. Der saure Charakter wird auf Hydrolyse seitlicher Gruppen zu Aminosäuren zurückgeführt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Stam, P. B. und White, H. J. Jr.-Princeton und Upton, N. J., **The Application of Radiochemical Techniques to the Study of the Interaction of Hair Fibers with Aqueous Solutions** (Die Anwendung der Kennzeichnung mit radioaktiven Isotopen bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Haarfasern mit wäßrigen Lösungen). (Text. Res. J. **24,** 785, 1954). (7 S.)

Als wäßrige Lösungen wurden solche von Kochsalz, Natriumbromid bei Gegenwart von Bromwasserstoff benutzt sowie Färbebäder, wobei ein Säurefarbstoff z. T. in Gegenwart der anderen beiden Komponenten verwendet wurde, der radioaktiven Schwefel enthielt. NaBr wird, wenn man Gleichgewicht abwartet, proportional der Konzentration aufgenommen. Aus sauren oder alkalischen Lösungen erfolgt entsprechend dem amphoteren Charakter des Keratins eine zusätzliche Aufnahme. Der Farbstoff dringt langsamer als das Bromidion in die Faser ein, wird aber stärker festgehalten und kann schließlich das Bromion verdrängen. Ähnliche Befunde waren schon von Elöd (Trans. Faraday Soc. **29,** 327 (1933) erhoben worden. Trotz höherer Konzentration des Natriumions reichert sich doch das Wasserstoffion stärker in der Faser an. Es wird die Geschwindigkeit der Aufnahme des Natriumions in Menschenhaar bestimmt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kirkwood, Ch. B. jr., Kendrick, N. S. und Brown, H. M.-Clemson, S. C., **Measurement of Dielectric Constant and Dissipation Factor of Raw Cotton.** (Messung der Dielektrizitätskonstante und des Verlustfaktors von Rohbaumwolle). (Text. Res. J. **24,** 841, 1954). (6 S.)

Die Messungen erfolgten mit einer Frequenz von 200000 Hz bei 21° C und 45,55 und 65% rel. Luft-

feuchtigkeit bei verschiedener Packungsdichte. Die Dielektrizitätskonstante ändert sich linear mit der Packungsdichte, so daß man (unter Berücksichtigung der Verunreinigungen) auf die höchste Packungsdichte (luftfreies Material) extrapolieren kann. Man erhält für Baumwolle bei 55% rel. Luftfeuchtigkeit die Dielektrizitätskonstante 4,79, also einen Wert, der niedriger als derjenige von Balls (Nature **158,** 9, (1946)) ist. Für Nylon wird unter gleichen Bedingungen 2,79 und für Acetatfaser 3,14 gefunden. Im übrigen werden für zahlreiche untersuchte Baumwollsorten sehr unterschiedliche und charakteristische Werte gefunden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hessler, L. E. und Power, R. E.-Lubbock, Tex., **The Use of Iodine Adsorption as a Measure of Cellulose Fiber Cristallinity** (Die Jodadsorption als ein Maß für den kristallinen Anteil der Zellulosefaser). (Text. Res. J. **24,** 822, 1954). (5½ S.)

Es wird die Methode von Schwertassek benutzt. Es wird um so mehr Jod aufgenommen, je größer der amorphe Anteil ist. Man bekommt gute Übereinstimmung mit anderen chemischen Methoden zur Bestimmung des kristallinen Anteils und es gelingt Änderungen des kristallinen Anteils, die durch Reifung, sowie durch chemische Behandlung und Hitzebehandlung hervorgerufen sind, nachzuweisen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Segal, L. und M. L. Nelson-New Orleans, **The Effect of Aqueous Hydrochloric Acid on the Cotton Cellulose. III. Lattice and its Implications Concerning the Determinations of Cristallinity and Leveling — off Degree of Polymerization** (Die Einwirkung von wäßriger Salzsäure auf Baumwollzellulose. III. Ihr Kristallgitter und die Anforderungen, die man an die Bestimmung des kristallinen Anteils und des „Einebnungs"-Polymerisationsgrades stellen muß). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 4626, 1954). (4 S.)

Zellulose III erhält man durch Behandlung von Baumwolle mit wasserfreiem Äthylamin und Abdampfen des letzteren. Sie wandelt sich in kochendem Wasser in Zellulose I um, dagegen ist dies glücklicherweise nicht der Fall, wenn ein Erhitzen in 6-normaler Salzsäure erfolgt; es ist auch beim Erhitzen in 2-4-normaler Salzsäure nur in unbedeutendem Umfang der Fall. Man hat also nicht zu befürchten, daß eine Umwandlung eintritt, wenn man den kristallinen Anteil oder die durchschnittliche Kristallitlänge in der Weise ermitteln will, daß man durch Hydrolyse mittels starker Salzsäure den amorphen Anteil beseitigt. (Die Bestimmung des Polymerisationsgrades nach dieser Beseitigung wird als ein Maß für die Kristallitlänge angesehen.) Dieser Polymerisationsgrad wird als „L. O. D. P. = Levelingoff Degree of Polymerisation ("Einebnungs"-Polymerisationsgrad) bezeichnet. Eine Erklärung für die verzögernde Wirkung der Salzsäure bei der Umwandlung der Modifikationen kann nicht gegeben werden. Der Nachweis der Umwandlung wird röntgenographisch erbracht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Marvin, D. N., **Die Wärmeverfestigung von Terylen Faserfabrikaten im Verhältnis zur Färbung und Fertigbearbeitung.** (J. Soc. Dyers. Colour. **70,** 16, 1954). (6 S.)

Auf Grund des Herstellungsprozesses von Terylenfasern (Spinnen aus der Schmelze, anschließende Verstreckung) schrumpft dieses Material bei erhöhten Temperaturen. Zwischen 100° und 200° C geht die Schrumpfung annähernd linear mit der Temperatur. Die erwünschte Formbeständigkeit (Wasch- und Bügelfestigkeit) wird durch kontrollierte Wärmeverfestigung (Temperierung) bei so hohen Temperaturen erreicht, wie sie in der späteren Verwendung des Materials wahrscheinlich nicht mehr auftreten. Die verarbeitende Industrie wendet hauptsächlich das trockene und das nasse Wärmeverfestigungsverfahren an.

Der Einfluß trockner Hitze (120—220° C) auf verschiedene Eigenschaften des Materials wurde untersucht. Der lineare Ausdehnungskoeffizient der Fäden ist bei höheren Vorbehandlungstemperaturen wesentlich geringer als bei niedrigeren. D. h. die geforderte Formbeständigkeit läßt sich durch die Vorbehandlung (30—40° C oberhalb der geforderten) erreichen. 15 Minuten Dauer der Wärmung sind hinreichend. Desgleichen wurde die Faltenbildung durch Kochen in Wasser und bei Handwaschversuchen getestet. Auch hier zeigt sich die große Überlegenheit des getemperten Materials.

Die Wärmebehandlung führt zur Versteifung der Terylenfabrikate, die mit steigender Vorbehandlungstemperatur wächst. Im umgekehrten Sinne nimmt die Faltenglättung ab. Die Versteifung ist im wesentlichen eine Eigenschaft der Form des Stückes und der Art des Garnes, weniger eine des Materials. Entsprechende technische Maßnahmen werden erörtert.

Die Farbstoffaufnahme beim Anfärben sinkt mit steigender Vorbehandlungstemperatur (bis 220° C). Ebenso steigt die allgemeine Orientierung in der Faser an. Bis 230° C können Terylenfabrikate ohne Änderung ihrer physikalischen Eigenschaften und ohne Farbänderung getempert werden.

Feuchte Wärmebehandlung stabilisiert die Terylenfabrikate nicht für höhere Temperaturen. Desgleichen führt Hochdruckbehandlung wegen der teilweisen Hydrolyse des Materials nicht zum gewünschten Erfolg, vielmehr zur Entfärbung und Herabsetzung der Zerreißspannung. Abschließend folgt eine ausführliche Beschreibung zweier Typen von Wärmebehandlungsmaschinen und der entsprechenden Verarbeitungsbedingungen.

K. Jäckel (Marburg/L.)

Palit, S. R. und V. Venkatesvarlu-Calcutta, **Solubilisierung von Wasser in unpolaren Lösungsmitteln durch Reinigungsmittel-Gemische.** (J. Chem. Soc. **1954,** 2129). (5 S.)

Auf Grund einer von Winsor aufgestellten Theorie, nach der eine maximale Solubilisation dann eintritt, wenn die Affinitäten des solubilisierenden Reinigungsmittels zum organischen Lösungsmittel und zum Wasser gleich groß sind, war zu erwarten, daß eine Mischung eines lipophilen und eines hydrophilen Waschmittels ein stärkeres Solubilisiervermögen aufweist als die einzelnen Komponenten. Diese Erwartung wurde durch Untersuchung der Solubilisierung von Wasser in unpolaren Lösungsmitteln mit Dodecylammoniumchlorid, -formiat, -azetat, -laurat und -oleat bestätigt: Eine Mischung aus einem hydrophilen (Clorid, Formiat, Azetat) und einem lipophilen (Laurat, Oleat) Mittel solubilisiert weitaus stärker als eine der Komponenten allein.

Mischungen aus zwei hydrophilen oder zwei lipophilen Mitteln zeigen diesen Effekt nicht.

Durch kryoskopische Messungen wird festgestellt, daß der mittlere Assoziationsgrad der Reinigungsmittel beim Mischen nur wenig geändert wird. Die erhöhte Solubilisation der Mischungen ist demnach nicht auf eine stärkere Mizellenbildung zurückzuführen, sondern es wird angenommen, daß Solubilisation und Mizellenbildung eine gemeinsame Ursache haben, nämlich die Tendenz der Reinigungsmittelmoleküle, entweder mit ihresgleichen oder mit anderen Molekülen zu assoziieren.

H. Lange (Düsseldorf)

Yellard, N. W.-Manchester, **Physics in the Dyeing, Printing, and Finishing Industries.** [Physik beim technischen Färben, Drucken und bei der Fertigstellung (Präparation).] (J. Soc. Dyers. Col. **70,** 333, 1954). (14 S.)

Verfasser zählt sieben Forderungen auf, die an ein Farbmeßgerät für Zwecke der Textilindustrie zu stellen sind. Es werden Ergebnisse der Benutzung des Kathodenstrahloszillographen zur Messung der Intensität und Richtungsabhängigkeit des Glanzes von Geweben gebracht; die einzelnen Webarten geben charakteristische Kurven. Hinsichtlich Messung des Griffs werden besonders die Arbeiten von Peirce, (die auch im Zusammenhang mit der Messung der Plastizität von Textilien besonders hervorgehoben werden), Hynek und Winston erwähnt, bezüglich des Wärmeschutzes diejenigen von Marsh, Black und Matthew. Bei der Besprechung der Trocknung im hochfrequenten Wechselfeld wird darauf hingewiesen, daß eine Übertrocknung. bei dieser Methode dadurch an sich unwahrscheinlich ist, daß die Energieaufnahme der Ware mit fallendem Wassergehalt stark abnimmt. Von den Methoden zur Messung des Wassergehaltes der laufenden Ware werden besonders diejenigen erwähnt, die die Änderung der Luftfeuchtigkeit über der Ware als Maßstab benutzen. Für die Bestimmung der Fadenzahl pro Längeneinheit der sich bewegenden Gewebe kommen Photozellen in Verbindung mit elektronischen Zählvorrichtungen infrage bzw. stroboskopische Beleuchtung. Die wünschenswerten Eigenschaften eines Lichtintegrators für Lichtechtheitsprüfungen werden aufgezählt. Wünschenswert wäre eine rasch ausführbare Methode zur Bestimmung der Gesamtfläche einer bestimmten Farbe in einem Druckmuster. Von besonderem Interesse sind Methoden zur Prüfung der Rauhigkeit der beim Drucken benutzten Walzen sowie zur Messung der Dicke von Harzfilmen auf dieser Walze (Interferenzerscheinungen; Spektrum des reflektierten Lichtes). Ferner die Untersuchung der Oberflächen dieser Walzen sowie ihres Farbgehaltes nach der Abklatschmethode, die Prüfung ihrer Benetzbarkeit mittels Messung der Grenzflächenspannung und des Kontaktwinkels.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Jelinek, Ch. und Mayhew, R. H.-Easton, Penna., **Nonionic Surfactants. Their Chemistry and Textile Uses** (Nichtionische oberflächenaktive Stoffe. Ihr Chemismus und ihre Anwendung in der Textilindustrie). (Text. Res. J. **24,** 765 1954). (14 S.)

Der Verbrauch an nichtionischen oberflächenaktiven Stoffen in der Textilindustrie der Vereinigten Staaten im Jahre 1952 wird auf 12 Millionen Pfund geschätzt. Der größte Teil davon wird hergestellt durch Umsetzung von Äthylenoxyd mit Stoffen, die reaktionsfähige Wasserstoffatome haben, wie Alkylphenole, Alkohole, Säuren, Merkaptane, Amine und Amide. Andere Typen sind die Fettsäureester von Sorbitan (Tetrahydroxy-) und Sorbitol (Hexahydroxy-Alkohol), sowie die Äthylenderivate von Polypropylenglykol. Es wird eine Definition der Oberflächenaktivität, der Oberflächenfilm- und Mizellbildung gegeben. Durch Auswahl der Komponenten und durch Änderung des Molverhältnisses bequeme Handhabung des hydrophil-hydrophoben-Gleichgewichtes. Charakterisierung der nichtionischen oberflächenaktiven Stoffe hinsichtlich physikalischer Eigenschaften, Reinheit, Trübungspunkt (cloude-point), Löslichkeit, Lösungsvermögen (besonders für Farbstoffe), Aufziehvermögen auf die Faser, Stabilität. Der Einfluß der Seitenketten und des Äthylenoxydgehaltes auf die Eigenschaften wird beschrieben, desgleichen die Löslichkeitsverhältnisse in nichtwäßrigen Medien, die Fähigkeit der Schaumbildung und Benetzbarkeit. Ausführlich diskutiert wird die Möglichkeit ihrer Anwendung als Waschmittel und Netzmittel, als Emulgatoren bei der Appretur, beim Färben und Drucken. Kurzer Ausblick auf die mögliche Weiterentwicklung und auf die wirtschaftliche Seite dieses Problemes. 27 Literaturhinweise.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Vitale, P. T.-Jersey City, **The Effect of Electrolytes on Soil Redeposition in Laboratory and Laundry Practice** (Der Einfluß von Elektrolyten auf das Wiederaufziehen von Schmutz in der Laboratoriums- und Wäschereipraxis). (J. Amer. Oil Chem. Soc. **31,** 341 1954). (3½ S.)

Das Aufziehen von kolloidem Graphit als Modellschmutz aus wäßrigen Suspensionen bei Anwesenheit verschiedener Waschmittel und Waschhilfsmittel auf eingetauchte Läppchen aus sauberem Baumwollgewebe wurde untersucht. Anorganische Salze verstärken das Aufziehen des Schmutzes, sowohl für sich allein als auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Waschmitteln. In besonderem Maße gilt dies für die in hartem Wasser vorkommenden Ca- und Mg-Salze bei Verwendung synthetischer Waschmittel. Bei diesen ist daher für die praktische Wäsche ein Zusatz von Mitteln, welche Ca- und Mg-Ionen entfernen, wie z. B. komplexe Phosphate, notwendig. Bei Seife wird dies als nicht erforderlich angesehen, da bei genügend großer Seifenkonzentration die Ca- und Mg-Ionen als unlösliche Fettsäuresalze gefällt werden. Carboxymethylzellulose vermindert das Aufziehen des Schmutzes sowohl in hartem als auch in weichem Wasser. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit praktischen Versuchen über das Waschen und das Vergrauen von wiederholt benutzten Handtüchern.

H. Lange (Düsseldorf)

Hubbard, H. M. und Ch. A. Reynolds-Kansas, **Evidence for Micelle Formation in Aqueous Solutions of Sodium Salts of Benzene Sulfonic Acids Substituted in the Ring by Methyl Groups** (Beweis für Mizellenbildung in wäßrigen Lösungen von Benzolsulfonsäuren, die im Ring durch Methylgruppen substituiert sind). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 4300, 1954). (3½ S.)

Die erste Stufe der polarographischen Reduktion von Nitrobenzol wurde in Anwesenheit der Na-Salze von p-Toluol-, p-Xylol-, m-Xylol- und p-Cymol-Sulfonsäure in je einem sauren, einem neutralen und

einem alkalischen Puffer untersucht. In einem bestimmten verhältnismäßig engen Konzentrationsintervall nimmt der Diffusionsstrom i_d ab. Das Halbwellenpotential $E_1/_2$ verschiebt sich mit zunehmender Konzentration nach negativeren Werten. Trägt man $E_1/_2$ gegen die Konzentration auf, so findet man einen Knick in der Kurve bei einer Konzentration, die in oder nahe bei dem Intervall für die Änderung von i_d liegt. Auch die Mindestkonzentration, bei der das polarographische Maximum verschwindet, ist ungefähr ebenso groß. Es wird angenommen, daß diese Konzentrationen den kritischen Mizellbildungskonzentrationen (c_k) der Sulfonate entsprechen, da von früheren Arbeiten her bekannt ist, daß langkettige Kolloidelektrolyte die gleichen Erscheinungen bei c_k zeigen. Wahrscheinlich ist die Verminderung des Diffusionsstromes und die Unterdrückung des Maximums mit einer bevorzugten Adsorption der anionischen Mizellen an den Quecksilbertropfen zu erklären. Diese Annahme wird durch Untersuchung des Einflusses von Na-p-Xylolsulfonat auf die Elektrokapillarkurve von Quecksilber gestützt. Wie zu erwarten, wird der positive Ast der Kurve stärker beeinflußt als der negative, und das Maximum wird nach negativeren Potentialen verschoben.

H. Lange (Düsseldorf)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Guttenberg, H. v., G. Nehring und I. Blanke-Rostock, **Papierchromatographische Untersuchung und Molekulargewichtsbestimmung des „Säurefesten Wuchsstoffes".** (Naturwiss. **41,** 334, 1954). (1½ S.)

Der Wuchsstoff in natürlichen Pflanzenteilen und nach zusätzlicher Darbietung von Indolylessigsäure ergibt in saurer Phase beim R_f-Wert letzterer Färbung und hier und in der darüber befindlichen Zone deutliche Winkel. Diese und andere überraschende Befunde des untersuchten Wuchsstoffes bei Coleus (Mol.-Gew. 170) und Helianthus (Mol.-Gew. 210), der vom Auxin sicher verschieden ist, bedürfen weiterer Untersuchungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Savary, P. und P. Desnuelle-Marseille, **Chromatographische Analyse von Mischungen aus Fettsäuren, Mono-, Di- und Triglyzeriden.** (Bull. Soc. Chim. France **1954,** 936). (4½ S.)

Fraktionierung und quantitative Analyse der Gemische gründen sich auf die selektive Adsorption der Säuren an Amberlit-Harz IRA 400 (s. Acta Physiol. Scand. **25,** 111, 1952) und die chromatographische Trennung durch Verwendung von Kieselgur als Träger und einer Mischung aus 600 cm³ 95 % Äthanol, 80 cm³ Wasser und 200 cm³ gesättigt. Cyclohexan als Lösungsmittel. Die Trennung gelingt gewöhnlich sehr vollkommen. Die teilweise instabilen Mono- und Diglyzeride können sich im Kontakt mit Alkohol während des Versuches isomerisieren, ohne dabei zu dismutieren; Alkohol kann durch nicht isomerisierend wirkenden Azeton ersetzt werden. Mono- und Diglyzeride ergeben bei der Auswertung zwei getrennte Kurvenerhebungen; Triglyzeride haben einen Teilchenkoeffizienten extrem geringer Bewegungsgeschwindigkeit. Kontrollversuche betreffen Mischungen von Laurin- und Stearinsäure. Versuche mit Mischungen von Mono-, Di- und Tripalmitinsäure lassen bei den Diglyzeriden eine Funktion der Kettenlänge erkennen. Genauer untersucht werden auch die Grenzen der Methode (Ausweg einer Mikroverseifung- mangelnde Anwendbarkeit auf neutrale Glyzeride und am Beispiel des Trioleinhydrolysats mit Pankreaslipase die Hydrolyse von Triglyperiden durch Lipasen zur Darstellung instabiler, isomerer Mono- und Diglyzeride).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Low, B. W. und F. M. Richards-Harvard Univ., Boston, **Messungen der Dichte, Zusammensetzung und zugehörigen Dimensionen der Einheitszellen einiger Proteinkristalle.** (J. Am. Chem. Soc. **76,** 2511, 1954). (8 S.)

Die Messungen erfaßten β-Lactoglobulin, dimeres Albumin und saures Insulin-sulfat, und zwar feuchte, sowie an Luft oder im Vakuum getrocknete Kristalle; teilweise erstreckten sie sich über ein weites Intervall der relativen Feuchtigkeit. Diese Meßdaten werden eingehend im Hinblick auf gegenseitige Wechselbeziehungen und ihre Vergleichbarkeit diskutiert, wobei zu bedenken ist, daß die Fehlerquellen nicht gemeinsamen Ursachen entspringen können, weil die einzelnen Messungen (Zusammensetzung, Dichte und Volumen der Elementarzellen) nach voneinander unabhängigen Methoden durchgeführt wurden. Für die partiellen spezifischen Volumen von Wasser und Protein in dimeren Albuminkristallen mit einem Wassergehalt zwischen 13 und 55 % wird an Hand einer Modellbeschreibung eine Erklärung gegeben. Bei β-Lactoglobulin stehen die Meßwerte der Autoren in deutlicher Diskrepanz zu Resultaten von McMeekin, wofür eine Deutung versucht wird. Jedoch wird in diesem Zusammenhang auch festgestellt, daß tatsächlich kleine Dichtedifferenzen zwischen verschiedenen kristallinen Präparaten sogar dann noch auftreten können, wenn die gleichen präparativen Verfahren bei ihrer Isolierung und Reinigung angewandt wurden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Olberg, H.-Bonn, **Die papierchromatographische Analyse von Mäuseseren.** (Naturwiss. **41,** 359, 1954). (1¼ S.)

Im zweidimensionalen, aufsteigenden Verfahren werden von gesunden Inzuchtstämmen eine große Zahl Aminosäuren sicher identifiziert; Versuche mit Trypanosomen infizierten Tieren machen im Verlaufe der Infektion starke quantitative Verschiebungen in der Zusammensetzung der Aminosäuren wahrscheinlich, doch scheint dabei zur Entscheidung Elektrophorese und Chromatographie einzeln nicht auszureichen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Northrop, T. G. u. R. L. Sinsheimer-Ames, Iowa, **Lichtstreuung durch Tabakmosaikvirus-Nukleinsäure.** (J. Chem. Phys. **22,** 703, 1954). (5 S.)

Die Isolierung der Nukleinsäure aus dem Virus erfolgte durch Heißdenaturierung. Molekulargewichtswerte, wie sie durch Messung der Lichtstreuung bestimmt wurden, schwankten zwischen 1,87 und 2,70 $\times$ 10^6, wobei mit steigender Erhitzungszeit beim präparativen Prozeß ein Anstieg beobachtet wurde. Diese Werte entsprechen dem Gesamtan-

teil an Nukleinsäure im Virusstäbchen. Es wurde festgestellt, daß Ribonukleinsäure aus TMV bei Raumtemperatur ziemlich unbeständig ist, was in der Hauptsache auf enzymatische Ursachen zurückrückgehen dürfte.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Zaiser, E. M. u. J. Steinhardt-Cambridge, USA, **Effect of Temperature on the Reversible pH dependent Denaturation of Horse Ferrihemoglobin.** (Einfluß der Temperatur auf die reversible pH-abhängige Denaturierung von Pferdehämoglobin). (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2866, 1954). (4½ S.)

Der Einfluß der Temperatur auf Kinetik und Gleichgewichtseinstellung wurde bei der Säuredenaturierung von Pferde-Hämoglobin in Formatpuffern für den Bereich von 15 bis 35° untersucht. Durch Formulierung der Gleichgewichtskonstanten unter Zugrundelegung eines Reaktionskreislaufes läßt sich die beobachtete Wärmetönung Null der Reaktion als ein Summenwert erklären, in dem die einzelnen Beträge für die Dissoziation, wie auch die Denaturierungs- und Regenerierungsstufen eingeschlossen sind. Man kann daraus deshalb keine direkte Auskunft über die Umwandlungswärme für natives in denaturiertes Protein des gleichen Ionisierungszustandes erhalten. Bereits früher wurde beobachtet, daß bei der Denaturierung in jedem Molekül 36 säurebindende Gruppen auftreten oder ganz fehlen müssen. Handelt es sich hier um Carboxylgruppen (diese haben negative Dissoziationswärmen) so läßt sich die, allerdings geringe Aktivierungsenergie mit ihrem Gesamtbetrag von 16,2 kcal/Mol im Temperaturbereich zwischen 15 und 25° der Umwandlung von nativem in denaturiertes Protein des gleichen Ionenzustandes zurechnen. In der Aktivierungsenergie für die Regenerierungsreaktion sind jedoch Dissoziationswärmen enthalten, die nicht im einzelnen anzugeben sind. Für Abweichungen, die sich bei 35° gegenüber diesen Verhältnissen ergeben, wird ein Modell zur Erklärung herangezogen.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Hospelhorn, V. D., B. Cross u. E. V. Jensen-Chicago, **Sulfhydryl-abhängige Aggregation in Verbindung mit der Denaturierung von Ochsenplasma-Albumin durch Harnstoff.** (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2827, 1954). (3 S.)

Bei der Behandlung von Ochsenplasma-Albumin mit konzentrierter Harnstofflösung im pH-Bereich 7—9 beobachtet man zwei verschiedene Effekte: Auf einen plötzlichen starken Anstieg erfolgt weitere, aber nur allmähliche Zunahme der Viskosität der Lösung bis bei genügender Proteinkonzentration schließlich ein klares Gel entsteht. Gleichzeitig mit der sprunghaften Änderung der Viskosität stellt man starke Erhöhung der Laevo-Rotation fest, während im weiteren Verlaufe der Denaturierungsreaktion der optische Zustand der Lösung der gleiche bleibt. Diese experimentellen Beobachtungen werden so gedeutet, daß der Primäreffekt durch Entfaltung des Proteinmoleküles ausgelöst wird und die „abgewikkelten" Teilchen dann aggregieren, was bis zur Gelbildung führen kann. Diese Aggregation ist an die Gegenwart von freien Sulfhydrylgruppen gebunden und es wird hierbei eine intermolekulare Kettenreaktion der Sulfhydryl- mit den Disulfidgruppen angenommen.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Hospelhorn, V. D. u. E. V. Jensen-Chicago, **Sulfhydryl-abhängige Aggregation in Verbindung mit der thermischen Denaturierung von Ochsenplasma-Albumin.** (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2830, 1954). (2½ S.)

Bei der thermischen Denaturierung verdünnter Lösungen von Ochsenplasma-Albumin werden Änderungen in Viskosität und Sedimentationsvermögen festgestellt. Die Stärke der Effekte hängt jedoch entscheidend davon ab, ob die Sulfhydrylgruppen des Albumins im freien Zustande vorliegen. Beim Erhitzen reagiert sulfhydryl-freies Albumin wesentlich langsamer, aber seine Lösungen werden stärker viskos. Nach Maskierung der Sulfhydrylgruppen kann man durch spurenweise Zugabe von Merkaptanen wieder zu den gleichen Koagulationscharakteristiken gelangen, wie sie das unbehandelte Albumin zeigt. Diese Beobachtungen führen zur Annahme daß bei der thermischen Denaturierung Sulfhydrylgruppen eine Seitenaggregation der Proteinmolekeln durch Kettenreaktion mit Disulfidgruppen fördern.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

Leyon, H.-Uppsala, **Die Struktur von Chloroplasten, VI. Der Ursprung der Chloroplastenlamina.** (Expt. Cell Res. **7,** 609, 1954). (2¼ S.)

Darstellung der Lamellen und eines dichten Markes (das den Heitzschen Kristallgittern vielleicht [?] entspricht).

H. H. Pfeiffer (Bremen.)

Heitz, E.-Stockholm (jetzt Basel/Schweiz). **Kristallgitterstruktur des Granum junger Chloroplasten von Chlorophytum.** (Expt. Cell. Res. **7,** 606, 1954). (3 S.)

Elektronenmikroskopische Darstellung des Granum nicht aus parallelen Lamellen, sondern aus einem oder mehreren zusammenhängenden Kristallen, deren Gitter je nach der Lage ihrer Achsen in verschiedenen Richtungen getroffen wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Radhakrishnan, A. N. u. C. S. Vaidyanathan-Bangalore (Indien), **Über das Vorkommen freier Aminosäuren bei Phaseolus radiatus.** (Naturwiss. **41,** 432, 1954). (½ S.)

Über N. C. Ganguli (ebend. **41,** 140) hinaus ist mittels Zirkularchromoatographie die Trennung von mindestens 15 ninhydrin-positiven Substanzen und die Identifizierung einiger Aminosäuren mittels zweidimensionaler Papierchromatographie bei Gebrauch von n-Butol-Essigsäure-Wasser 4 : 1 : 5 oder Pyridin-Wasser als Lösungsmittel gelungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen.)

Thaler, H.-München, **Die löslichen Kohlenhydrate der Kakaobohne.** (Naturwiss. **41,** 432, 1954). (½ S.)

Als Fließmittel für die Rohkakaosorten dient n Propanol-Äthylacetat-Wasser 7 : 1 : 2. Neben Glukose, Fruktose und Saccharose werden zwei weitere reduzierende Kohlenhydrate, nach den Rf-Werten vielleicht Raffinose und Stachyose, sowie in geringer Konzentration eine Pentose und eine Methylpentose festgestellt.

H. H. Pfeiffer (Bremen.)

Sager, R. u. G. E. Palade-New York, **Chloroplaststruktur grüner und gelber Chlamydomonas-Rassen.** (Expt. Cell. Res. **7,** 584, 1954). (5 S.)

Elektronenmikroskopischer Nachweis von Lamellenstößen, eines Augenflecks und Pyrenoids.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Lawson, G. J. und Stacy, M.-Birmingham, **Immunopolysaccharide. Teil I Einleitende Untersuchungen über ein Polysaccharid von Azotobacter chroococcum, das eine Uronsäure enthält.** (J. Chem. Soc. **1954,** 1925). (6½ S.)

Das saure Kapsel-Polysaccharid gibt Präcipitinreaktionen in hohen Verdünnungen (1 : 100 000 nach 4 Stunden bei Raumtemperatur) mit Antipneumococcus-Pferdeserum Typ III und einer Mischung von Antipneumococcussera der Typen VI und XIV.

Mit Hilfe der chromatographischen Analyse konnten aus dem neutralen Teil des methylierten Polysaccharides identifiziert werden: 2 : 4 : 6 — tri — O — methyl — D — Glucopyranose, 2 : 3 : 6 — tri — O — methyl — D — Glucopyranose, 2 : 4 : 6 tri — O — methyl — Galactopyranose.

Von dem sauren Anteil des Hydrolysates konnten 2 : 4 : 6 — tri — O — Methylglucose, 2 : 3 — di — O — Methylglucose und 2 : 3 di — O — Methyl — D — Glucuronsäure isoliert werden.

Die Struktur des Polysaccharids wird als stark verzweigt angenommen. Die Hauptkette ist von Glucose- und Galaktoseresten im Verhältnis 3 : 1 aufgebaut. Die Bindungen sind hauptsächlich vom β-Typ. Das die Glucuronsäure enthaltende Oligosaccharid, von dem nur Glucosereste isoliert werden konnten, ist dem spezifischen Polysaccharidmolekül Pneumococcus Typ III sehr nahe verwandt.

W. Stamm (Basel/Schweiz)

Lange, P. W. u. A. Engström-Stockholm, **Dickenbestimmung mikroskopischer Objekte.** (Lab. Invest. **3,** 116, 1954). (16 S.)

Beschreibung und Untersuchung der Fehlmessungen bei verschiedenen Verfahren histo- und cytochemischer Bestimmungen, wie Fokusierung auf untere und obere Präparatfläche, interferometrische Verfahren, spezielle Lichtprofiltechnik für chemische und stereoskopische und ferner mikroradiographische Verfahren für ziemlich dicke Schnitte usw.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Riebeling, C.-Hamburg, **Über die Wirkung von Rückenmarksflüssigkeit und Gehirnextrakt auf die Kupfersalzkristallisation.** (Photographie und Forschg. **6,** 7, 1954). (7 S.)

Zu besserer Reproduktion als mit der Kolloidreaktion bei Zsigmondy's Goldverfahren werden „als Orientierungsmethode" vornehmlich mit Kupferchlorid viele gesetzmäßig sich wiederholende Kristallisationsformen dargestellt, die einen Aufschluß geben sollen über die normale und pathologische Liquorzusammensetzung. Dabei scheint nicht die Menge des Eiweiß, sondern dessen Qualität und vielleicht die anderer Bestandteile entscheidend zu sein.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Michl, H.-Wien, **Elektrophoretische und enzymatische Untersuchungen des Jararaca-Toxins.** (Naturwiss. **41,** 403, 1954). (½ S.)

Die Toxizität des Giftes der Lanzenschlange ist nicht auf eine einzige Substanz zurückzuführen, sondern durch den Synergismus verschiedener, elektrophoretisch trennbarer Komponenten bedingt, deren ungleiche Wanderungsgeschwindigkeiten hier im einzelnen angegeben werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XI. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Michaels, A. S.-Cambridge/Mass., **Aggregation of Suspensions by Polyelectrolytes** (Die Aggregation von Suspensionen durch Polyelektrolyte). (Ind. Eng Chem. **46,** 1485, 1954). (5 S.)

Die Aggregation von Bodenteilchen mit Hilfe wasserlöslicher Polymerer geschieht durch Adsorption oder Esterbildung des Makromoleküls an der Teilchenoberfläche. Die Bindefähigkeit ist daher bei gestreckten Molekülen besser als bei geknäulten. An biegsamen Makromolekülen sind daher ionale Gruppen notwendig, um durch ihre elektrische Abstoßung die Kette zu strecken. Untersuchungen an Polyacrylamiden bestätigen dieses. Es werden zwei Polymere mit verschiedener Kettenlänge hergestellt und verschieden stark hydrolisiert. Die Dichte des Sediments ist um so geringer, je länger die Kette des Moleküls und um so höher seine Konzentration im Bereich von 0,01—0,1% ist. Die Dichte als Funktion des Hydrolysationsgrades zeigt bei 10 Mol. % ein Minimum und bei 25—30 Mol % ein Maximum.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Carlsson, O.-Göteborg, **Porengröße und Frostbeständigkeit an Bausteinen.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **31,** 1954, 230, 261). (2 x 9 S.)

Frühere Versuche beschränkten sich lediglich darauf, den durchschnittlichen Porenradius oder bestenfalls zwei Gruppen verschieden großer Poren zu ermitteln. Verfasser versucht, den mengenmäßigen Anteil verschiedener Porengrößen in Ziegeln zu bestimmen, um ihr Frostverhalten zu erklären. Zu diesem Zwecke entwickelt er ein experimentelles Verfahren auf der Grundlage der Strömungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten bei bestimmten Drucken durch den porösen Körper und wertet die Ergebnisse nach der Cantorschen Formel und dem Poisseuilleschen Gesetz aus. Das Resultat sind Strömungsgeschwindigkeits — Druck — Kurve (uP-Kurven), aus denen hervorgeht, daß in porösen Körpern für gewöhnlich keine scharf definierten Porenklassen von gleichem Radius existieren. Die Kurven zeigen vielmehr einen kontinuierlichen Anstieg von der Stelle an, wo ein schwaches Fließen beginnt bis zu dem Punkt, wo ein Fließen durch sämtliche Poren eintritt. Dennoch läßt sich die uP-Kurve als eine stufenförmige auswerten, wenn man vom Koordinatenschnittpunkt u/P aus zu den Schnittpunkten der Kurve mit den über den Druckwerten P_0, P_1, P_2 ... errichteten Senkrechten Linien zieht, die die Kurve in einzelne Abschnitte zerlegt, die als Porenklassen gedeutet werden. Verfasser verwendet diese Grundlagen zur Untersuchung der Porosität der bei den

Ziegeltypen Gelb und Rot mit dem Ergebnis, daß im Rotziegel bei Brenntemperaturen bis 850° nur unmerkliche Änderungen der Porosität eintreten, während beim Gelbziegel bereits zwischen 500° und 850° eine beträchtliche Zunahme der Porosität erscheint, die dann bei höheren Temperaturen wieder abnimmt. Für die Frostbeständigkeit sind jedoch nicht nur die Porosität und deren Einzelheiten von Bedeutung, sondern auch die mechanische Festigkeit des Steines. Hierüber, über die Rolle der strukturellen Eigenschaften der Ziegel bei bestimmten Herstellungsverfahren und die der Geschwindigkeit der Eisbildung werden weitere Ausführungen gemacht und für die Baupraxis ausgewertet. Es scheint jedoch, daß die Rolle, die die Porosität beim Gefrieren spielt, ziemlich zweifelhaft ist.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Muth, H.-Frankfurt/M., **Anwendung der Radioaktivität in der Glastechnik.** (Glastechn. Ber. **27;** 248, 1954). (7 S.)

Seitdem die Möglichkeit besteht, im Uran-Pile künstliche radioaktive Isotope der meisten Elemente herzustellen, ist die Radioaktivität zu einem wichtigen Hilfsmittel für Forschungen auf den verschiedensten Gebieten geworden. Nach einer kurzen Darstellung der physikalischen Grundlagen der Erzeugung der Isotope und einiger Zählrohrmeßmethoden wird ein Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten in der Glastechnik gegeben. Durch Zugabe radioaktiver Isotope können bestimmte, auch in sehr geringen Mengen vorhandene Stoffe während irgendeines Prozesses genau verfolgt werden. Um z. B. die einzelnen Phasen des Glasschmelzens zu untersuchen, kann man der zu prüfenden Substanz Radium beigeben und die austretende Emanationsstrahlung als Funktion der Temperatur messen. Die Wirksamkeit des Alkalientzugs von Glasoberflächen wird mit radioaktivem Natrium bestimmt. Weiter lassen sich Diffusionsvorgänge, Verunreinigungen und Mischprozesse verfolgen. Die Glasierung und Emaillierung kann radioaktiv kontrolliert werden. Abschließend weist der Verfasser auf die erforderlichen Schutzmaßnahmen beim Arbeiten mit radioaktiven Stoffen hin.

W. Müller-Warmuth (Frankfurt/M.)

Köppen, N. und F. Oberlies-Würzburg, **Tonüberzüge, ein Veredlungsverfahren für Keramiken.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **31,** 287, 1954). (14½ S.)

Verff. unternehmen es in sehr dankenswerter Weise, das Verfahren der altgriechischen keramischen Vasentechnik und der Terra sigillata mit modernsten Untersuchungsmethoden zu erforschen und es zu reproduzieren. Sie finden, daß das Verfahren der Tonüberzüge sich gegen Glasur und Engobe abgrenzt und als ein drittes keramisches Veredlungsverfahren zu bezeichnen ist. Mit Hilfe mikroskopischer und elektronenmikroskopischer Untersuchungen, Glanz- und Schwindungsmessungen wird gezeigt, daß die schwer schmelzbaren Kaolinit- und Illit-Tone (die letzteren müssen alkaliarm sein) für das Verfahren geeignet, die Montmorillonit-Tone wegen ihres thixotropen Verhaltens und anderer Eigenschaften aber ungeeignet sind. Die Tonüberzüge aus den geeigneten Tonen besitzen sowohl im getrockneten als auch im gebrannten Zustande (900—1000°) ein regelmäßig schichtartiges Gefüge, das den eigenartigen Glanz hervorruft und auch eine deutliche Doppelbrechung besitzt (Schicht-Doppelbrechung). Während im Bereiche des Glanz-Maximums noch Pseudomorphosen nach den Tonmineralen in schichtartiger Anordnung vorliegen, tritt mit dem Beginn der Verglasung, die meist von Blasenbildung begleitet ist, ein rasches Absinken des Glanzes ein.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Rothe, W.-Ilmenau, **Ein neues Zähigkeitstemperatur-Meßgerät für Glas mit optischer Registrierung.** (Silikattechnik **5,** 296, 1954). (3¾ S.)

Zur Bestimmung der Zähigkeitstemperatur (Z = Temperatur, bei der ein zylindrischer Glasfaden von 0,3 mm Durchmesser bei einer Belastung mit 1 g/mm² eine Verlängerung von 1 mm/Min. erfährt) ist es nötig, gleichzeitig Temperatur bzw. Thermospannung, Zeit und Längenveränderung des Glasfadens abzulesen, wozu zwei Beobachter nötig sind. Verf. beschreibt eine auf elektro-optischer Fixierung arbeitende Apparatur, die eine weitgehend mechanische Kontrolle von Z gestattet. Innerhalb des erforderlichen Temperaturbereiches werden mit 1 Min. Abstand 5—8 Belichtungen auf einen 6 × 9-Film gemacht, die gleichzeitig Fadenlänge und Thermospannung mit den entsprechenden Maßstäben photographisch aufnehmen. Auf graphischem Wege wird aus diesen Photogrammen Z erhalten.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Baarson, R. E. und J. R. Parks-Chicago, Illinois, **Die Anwendung von Fettsäure-Chemikalien zur Flotation.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **31,** 261, 1954). (4¼ S.)

Nach einem Überblick über die grundsätzlichen Eigenschaften von Sammlerchemikalien beschreiben Verff. die Verwendung von fettsauren Salzen und Fettsäureamiden bei der Mineralflotation. Von den ersteren sind solche mit mehr als 8, aber nicht mehr als 18—20 C-Atomen verwendbar (Olein-, Linoleinsäuren). Ihre Anwendbarkeit liegt vor allem in der Trennung von Phosphorit, Hämatit, Fluorit, Baryt, Feldspat, Spodumen von Kieselsäure und Glimmer, aber auch in der Gewinnung von Li-, Ti-, U-, W-Konzentraten. Die Fettsäureamine sollen etwa 12 bis 18 C-Atome enthalten. Cocos-Amin wird aus Kokosnußöl, Tallow-Amin aus Tallöl hergestellt. Zu Ihrer Anwendung werden sie mit Essig- oder Salzsäure neutralisiert. Anwendung für ähnliche Trennungen wie oben genannt, aber auch von Sylvin und Steinsalz.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

O. Herrmann-Heidenheim/Brenz u. H. Pfisterer-Karlsruhe. **Zur Reduktion von WO_3. Der Verlauf des Reduktionsvorganges von WO_3 unter elektronenmikroskopischer Betrachtung.** (Metall **8,** 759, 1954). (5½ S.)

Die elektronenmikroskopische Untersuchung verschiedener, unter vergleichbaren Reduktionsbedingungen erhaltener Wolframpulver ergaben bezüglich der Korngrößeneinteilung folgende Reihenfolge:

1. Feinstkörniges Pulver mit vorzugsweise würfligen Kristallen, die oberflächlich noch mit feinem kristallisiertem ThO_2 belegt sind. Es handelt sich um das sogenannte theorierte Wolfram-Pulver.

2. Mittelfeines Pulver mit sowohl ausgeprägten Kristallformen als auch mit kugeligen Teilchen erhält man aus WO_3 ohne Zusatz.
3. Die gröbsten Pulver entstehen schon bei der Reduktion, wenn die sogenannten NS-Zusätze (non sag wire) zugegeben werden.

Über die Kornverteilung geben die aus den ultramikroskopischen Bildern ermittelten Summenlinien und Häufigkeitskurven der Pulver Aufschluß.

F. Peters (Hagen)

Zehender, E.-Stuttgart, **Erfahrungen mit einer neuen Interferenzmethode zur Untersuchung von Oberflächen.** (Metalloberfläche **A 8,** 49, 1954). (3 S.)

Um die Interferenzmethode mit ihren vielfachen Vorzügen auf alle technisch interessierenden Oberflächen anwenden zu können, wurde die sog. Abdruckfilm-Immersionsmethode ausgearbeitet. Hierbei gelangt nicht die Probe selbst, sondern ein durchsichtiger Abdruckfilm zur Untersuchung. Zur Prüfung dieses Verfahrens wurden die Rauhtiefen von Proben verschiedener feiner Bearbeitung bestimmt. Die Ergebnisse wurden mit denen von Tast-Schnitt-Aufnahmen des Leitz-Forster-Oberflächenprüfers verglichen. Die Ergebnisse stimmen bei Rauhtiefen von 0,4 bis 11 μ überein.

F. Peters (Hagen)

Waldschmid, E.-Berlin, **Gasabgabe und Gasdurchlässigkeit metallischer Vakuumbaustoffe.** (Metall **8,** 749, 1954). (9½ S.)

Eine zusammenfassende Übersicht wird über folgende Erscheinungen gegeben:

Sättigungsdruck, Gasabsorption und Gasaufzehrung, Löslichkeit und Diffusion von Gasen in Metallen, Gasdurchlässigkeit und kapillare Gasdurchlässigkeit.

F. Peters (Hagen)

Gevers, R.-Gent, **Mikroskopische und interferometrische Untersuchungen der Korrosionsfiguren und ihre Deutung mit Hilfe der Versetzungen.** (J. chim. phys. **50,** 322, 1953). (15½ S.)

Um Angaben über den Mechanismus der Korrosion zu erhalten, wurden Korrosionsbilder mikroskopisch und interferometrisch untersucht. In erster Linie wurden fast vollkommene Kristallflächen des Topas geprüft. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe der Versetzungstheorie geprüft, es konnte jedoch kein direkter Beweis des Eintretens von Versetzungen erbracht werden. Um die aufgestellten Hypothesen zu prüfen, wurden die Untersuchungen durch Beobachtung der Korrosionsbilder vervollständigt, welche künstlich auf Kristallflächen (0001) von Siliciumcarbid erzeugt waren, auf welchen Wachstumsspiralen sichtbar waren.

Hieraus geht hervor, daß die Versetzungen nach Burgers, welche auf der angegriffenen Kristallfläche auftreten, Korrosionsfiguren besonderer Art entstehen lassen, welche sich nach einem Mechanismus analog dem von F. C. Frank (1949) für das Wachsen der Kristalle angegebenen bilden. Da sie gewöhnlich vieleckiger und tiefer sind als diejenigen, welche man auf den nicht angegriffenen Metallen der Fläche findet, kann ihr Vorhandensein als ein Beweis des Auftretens helikoridaler Versetzungen an diesen Stellen angenommen werden. Die Stufenkanten, welche die Wachstumsfronten begrenzen, sind ebenfalls vorzugsweise angegriffen, und wenn man den Angriff ein wenig weiter treibt, gelingt es, sie sichtbar zu machen, was vorher nicht der Fall war. Die an den Punkten des Auftretens der Versetzungen erzeugten Korrosionsfiguren sind um 30° im Verhältnis zu den an den anderen Stellen gebildeten verdreht.

Die lineare Reihenordnung der Korrosionsfiguren der Versetzungstype wird beobachtet und ihre Richtungen entsprechen der Symetrie der Kristallfläche.

Dies kann vielleicht als ein Beweis für das Vorhandensein von Versetzungsreihen und selbst Versetzungsnetzen gedeutet werden im Einklang mit neueren Theorien.

F. Peters (Hagen)

Schmid, G.-Köln u. H. Spän-Stuttgart. **Über das chemische Glänzen von Messing und Neusilber. I. Zusammensetzung des Glanzbades.** (Z. Metallk. **45,** 392, 1954). (5½ S.)

Untersucht wird der Einfluß der Badzusammensetzung auf das Glänzungsergebnis beim chemischen Glänzen von Messing und Neusilber. Die Dreistoffsysteme Salpetersäure-, Phosphorsäure-, Essigsäureanhydrid; Salpetersäure-, Schwefelsäure-, Essigsäure- und Salpetersäure- Phosphorsäure-Wasser wurden als Glänzungsbäder in systematisch veränderten Mischungsverhältnissen verwendet.

Das Glänzungsergebnis bei 20, 40 und 60° C ist in Dreiecksdiagrammen wiedergegeben. Auf die Bedeutung der einzelnen Mischungskomponenten und auf die richtige Rolle, die das Wasser in den Glänzungsbädern spielt, wird eingegangen.

F. Peters (Hagen)

Schmid, G.-Köln u. H. Spän-Stuttgart. **Über das chemische Glänzen von Messing und Neusilber. II. Die mikroskopische Gestalt der Oberfläche des geglänzten Metalles.** (Z. Metallk. **45,** 398, 1954). (3½ S.)

Die Oberfläche chemisch geglänzter Messing- und Neusilberproben wurde lichtmikroskopisch, interferenzmikroskopisch, elektronenmikroskopisch und mit dem Förster schen Impuls-Tastverfahren untersucht und mit der Oberfläche nicht geglänzter bzw. mechanisch polierter Proben verglichen. Es wurde festgestellt, daß das chemische Glänzen die Mikrorauhigkeiten mit Rauhtiefen unter ca. 1 μ glättet, während die gröberen Unebenheiten oft sogar vergrößert werden. Der mit dem bloßen Auge feststellbare Glanz wird durch die gröberen Unebenheiten offenbar nur wenig beeinträchtigt.

F. Peters (Hagen)

Dühmke, M. u. K. G. Georgi-Braunschweig, **Ein interferenzoptisches Gerät zur Messung der Dicke dünner Metallschichten.** (Metall **7,** 1000, 1953). (2½ S.)

Beschrieben wird eine interferenzoptische Methode zur Messung dünner Metallschichten, mit deren Hilfe Schichtdicken im Bereich von mehreren μ bis zu wenigen mμ mit einer Unsicherheit von + 1 mμ gemessen werden können. Durch Verwendung der Mehrfachreflexion läßt sich eine Schärfe der Interferenzlinien erreichen, die die geringe Meßunsicherheit zur Folge hat. Für die Methode wird eine Gerätebeschreibung gegeben, und dabei insbesondere

die Beschreibung einer Einrichtung, die es gestattet, einen Abstand von wenigen Wellenlängen und einen Winkel von wenigen Minuten reproduzierbar einzustellen.

F. Peters (Hagen)

Günther, H.-Leipzig, **Vergleichende Versuche über Porenprüfungen nach der Ferroxylprobe.** (Technik **8,** 524, 1953). (3 S.)

Die Porenprüfung von Metallniederschlägen nach der Ferroxylmethode kann nach der Methode von Vollmer (Chem. Fabrik **11,** 465, 1938) oder nach Garre (Arch. Eisen-Hüttenwesen **9,** 91, 1935; Chem. Ztg. **62,** 759, 1938) elektrochemisch erfolgen. Die Prüflösung nach Garre ist insofern günstiger, als sie längere Zeit haltbar ist, während die Vollmersche Prüflösung sich rasch zersetzt. Die Prüflösung nach Vollmer greift stärker an, wie nachgewiesen wurde und ergibt größere Streuungswerte als die Prüflösung nach Garre. Eine Angleichung der Versuchswerte ist möglich bzw. gleiche Porenzahlen können beobachtet werden, wenn bei beiden Methoden die Expositionszeit auf 60—130 Sec. verkürzt wird.

F. Peters (Hagen)

Galler, F.-Wien, **Moderne Methoden der mikroskopischen Untersuchung von Metalloberflächen.** (Metall **7,** 401, 1953). (5 S.)

Beschrieben werden die in der modernen Mikroskopie benutzten Verfahren der Dunkelfeldbeleuchtung, mit deren Hilfe Diskontinuitäten in der Metalloberfläche sehr gut nachgewiesen werden können, die Schrägbeleuchtung, die leicht zu erkennen gibt, welche Gefügebestandteile höher bzw. tiefer liegen und das Phasenkontrastverfahren, das sich für die Untersuchung von Metalloberflächen als sehr wertvoll erwiesen hat. Als Beispiele zur Beurteilung der Oberflächengüte feinstbearbeiteter Metallteile werden die Lichtschnittmethode und das Interferenzverfahren eingehend behandelt. Weiterhin wird auf den Interferenztester verwiesen, mit dessen Hilfe jedes Metallmikroskop zu Interferenzuntersuchungen verwendet werden kann.

F. Peters (Hagen)

Seith, W. u. H. Wever-Münster, **Zum Mechanismus der elektrolytischen Überführung in festen intermetallischen Phasen.** (Naturwiss. **41,** 447, 1954). (1/2 S.)

Die beim Elektrolysieren von Cu_3Al bei 900° zwischen Cu-Elektroden gefundene gemeinsame anodische Wanderung von Al und Cu (unter Verschiebung zueinander) läßt einen Zusammenhang zwischen Überführungsrichtung und Halleffekt vermuten. Neue Versuche ergeben eine Stütze für die Annahme der Mitführung fehlgeordneter Ionen durch die jeweiligen Ladungsträger.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Hosemann, R.-Dahlem, **Parakristalline Strukturen.** (Naturwiss. **41,** 440, 1954). (6 S.)

An Beispielen von Röntgenstrahlinterferenzen wird gezeigt, wie der röntgenamorphe Prototyp durch die Interferenztheorie des **„polydispersen Haufwerks"** (s. Kolloid-Z. **117,** 13, 1950) quantitativ darstellbar ist, wobei besonders statistische Strukturparameter das Beugungsbild charakterisieren. Details der Streudiagramme auszuwerten, erfordert freilich neben allgemein gültiger Theorie auch Streukammern hoher Zeichenschärfe bis herab zu kleinen Streuwinkeln und exakte Intensitätsmessungen von Reflexen und Untergrund.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Guinand, S. und J. Tonnelat-Paris, **Sur l'étude expérimentale des solutions macromoléculaires par la diffusion de la lumière. — II. Description et étalonnage d'un turbidimètre** (Experimentelle Untersuchung von makromolekularen Lösungen durch Lichtstreuung. — II. Beschreibung und Eichung eines Turbidimeters). (J. Chim. Phys. **51,** 276, 1954). (5 S.)

Die hier beschriebene Apparatur zur Messung der Lichtstreuung makromolekularer Lösungen verwendet die gleiche Photozelle (einen Sekundärelektronenverstärker) für Eingangs- und Streuintensität. Durch eine Art von rotierendem Sektor wird abwechselnd einer der beiden Strahlengänge ausgeblendet, so daß dann die Lichtintensität des anderen registriert wird. Als Indikator für die Meßwerte dient ein Elektronenstrahl-Oszillograph, bei dem die Wellenzüge für einfallendes und Streulicht auf gleiche Amplituden abgestimmt werden. Variationen der Intensität der Lichtquelle, wie auch solche des Dunkelstromes der Photozelle werden durch diese Anordnung weitgehend eliminiert. Die Konstruktion der Apparatur sieht als Meßmethode die Winkelabhängigkeit des Streulichtes vor, aber ohne Schwierigkeit ist universelle Anwendung möglich, d. h. auch Messung von Wellenlängenabhängigkeit und Transmission. Für die Ermittlung der Depolarisation ist ebenfalls eine Anordnung eingebaut.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

b) Analyse

Eberle, H.-München, **Ein Gerät zur automatischen photometrischen Auswertung von Papierchromatogrammen und Elektropherogrammen.** (Naturwiss. **41,** 479, 1954). (3/4 S.)

Das Keinath's sweep-balance-Registerverfahren abwandelnde Gerät arbeitet unabhängig von Schwankungen der Netzspannung bei einer Geschwindigkeit von 10 cm/min. mit einer Genauigkeit von + 1% des Skalenendwerts. Benutzt werden Spektrallampen mit passenden Filtern und Photoelemente, deren Ströme in einer Brückenschaltung verglichen, verstärkt und bei der Differenz null zu einem Stromstoß ausgenutzt werden, welcher mittels Elektromagneten durch einen Anker die Registrierung der Kompensationsstelle besorgt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

List, P. H.-Würzburg, **Versuch zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in Pherogrammen.** (Naturwiss. **41,** 454, 1954). (1/2 S.)

Viele Alkaloide geringer Farbstärke ergeben eine papierchromatisch meßbare Färbung, wenn mit Phosphormolybdänsäure gefällt, das überschießende Fällungsmittel ausgewaschen und das Molybdat mit einem Reduktionsmittel behandelt wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Parisi, F. u. G. Funes-Milano, **Dosaggio cromatografico dell'acido glutammico nei residui di distilleria** (Chromatographische Bestimmung der Glutaminsäure in Destillationsrückständen). (La Chimica e l'Industria, **36,** 684 1954). (8½ S.)

Es wird ein vollständiges chromatographisches Bestimmungsverfahren der Glutaminsäure in erster Linie und der Asparaginsäure in zweiter Linie in Destillationsrückständen und ähnlichen Flüssigkeiten beschrieben.

Das Verfahren beruht auf der Chromatographie auf Ionenaustauscherharzen, mit anschließender Chromatographie auf Papier, anstelle einer Bestimmung durch Kristallisation.

Es wird eine Übersicht der neuesten Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben und die Vorversuche und Ergebnisse der verschiedenen ausgeführten Bestimmungen besprochen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Barnabas, J.-Ahmednagar/Deccan (Indien), **Identifikation von Phenolen durch Zirkularpapierchromatogaphie.** (Naturwiss. **41,** 453, 1954). (½ S.)

Lösungsmittel: 1-Pentanol-Essigsäure-Wasser 4:1:5; Sprühmittel: 0,1 g 2,6-Dichlorphenoldophenol in 100 cm³ 95% neutr. Alkohol. Getrennt werden Pikrin-, Gallensäure, Hydroquinon, Resorcinol, p-Nitrophenol, Salicyl-, Benzoe- und Zimtsäure.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kellner, W. u. H. Hellmuth-Nürnberg, **Zur exakteren Frontentrennung in der Papierchromatographie.** (Naturwiss. **41,** 527, 1954). (⅜ S.)

Die Beeinflussung photoelektrischer Absorptionsmessungen durch Papierverunreinigungen, nach den Versuchen verursacht von der Verarbeitung des Rohstoffes in den Entlinterungsmaschinen, kann vermieden werden durch Baden des zusammengerollten Papiers in Äther und Trocknen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Awe, W., F. Neuwald u. G. A. Ulex-Braunschweig, **Die Anwendung der Jod-Azid-Reaktion im Papierchromatogramm.** (Naturwiss. **41,** 528, 1954). (¾ S.)

Die zur vergleichenden Orientierung ausgeführte Reaktion $I_2 + 2\ NaN_3 \rightarrow 2\ NaI + 3\ N_2$ wird in den ersten Versuchsreihen zum Nachweis S-haltiger Aminosäuren, in den andern beim Penicillinnachweis (Zersetzung wäßriger Penicillinlösungen und -salben) herangezogen).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Barnabas, T., M. G. Badve u. J. Barnabas-Ahmednagar/Deccan (Indien), **Trennung und Identifizierung von Alkalimetallen durch Papierchromatographie.** (Naturwiss. **41,** 478, 1954). (1 S.)

Lösungsmittel: Mischungen aus Methyläthylketon-Methanol 2:3, Aceton-Methanol 2:3, Äthanol-Methanol 1:1, Butanol-Methanol 3:7 und Petanol-Methanol 3:7; Sprühmittel für Streifen- und Zirkularchromatogramme: 2,6-Dichlorphenolindophenol in Äthylalkohol mit $AgNO_3$-Zusatz.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hegemann, F. und B. Pfab-München, **Über Korrekturverfahren für die flammenphotometrische Natriumbestimmung bei Gegenwart von Kalzium.** (Glastechn. Ber. **27,** 189, 1954). (3 S.)

Aus verschiedenen Gründen stört die Gegenwart von Ca die flammenphotometrische Na-Bestimmung. Falls man nicht das Ca aus der zu untersuchenden Na-Lösung chemisch abtrennen will, beruhen die möglichen Korrekturverfahren im Prinzip auf der Interpolation zwischen Na- und Ca-Intensitäts-Konzentrationskurven mit konstanten Ca- bzw. Na-Zusätzen. Ein solches graphisches Verfahren wird für die flammenphotometrische Na-Bestimmung in Ca-Na-Gläsern angegeben. Sein Anwendungsbereich liegt zwischen 0,023% und 0,027% Na in der Lösung, seine Genauigkeit beträgt ± 0,5% des Na_2O-Gehaltes.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Kroll, F. A.-Kellogg, Idaho, **Density Recorder and Controller** (Dichteregistrier- und Kontrollgerät). (Mining Engineer. **6,** 604, 1954). (2 S.)

Beschreibung und Arbeitsweise eines Kontroll- und Registriergerätes der BUNKER HILL & SULLIVAN MINING & CONCENTRATING CO., das Korngröße- und Dichteunregelmäßigkeiten in den Überläufen von Flotations- und Klassieranlagen usw. verhüten soll, die durch Schwankungen der Mahlbedingungen entstehen können.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Göttner, G. H.-Hannover, **Die „wirtschaftlichste Verdünnung" bei der Filtration von Mischungen.** (Erdöl und Kohle 7, 286, 1954). (4 S.)

Durch Verdünnung mit niedrig viskosen Lösungsmitteln kann die Viskosität hochviskoser Flüssigkeiten erniedrigt werden. Andererseits erhöht das Verdünnungsmittel das Volumen und damit auch die Filtrationsdauer. Diese kann also nicht unter einen jeweils optimalen Wert herabgedrückt werden. Den kosten vermindernden Faktoren stehen also auch kostenvermehrende entgegen, wozu noch der Energieverbrauch kommt, um das Verdünnungsmittel wieder abzudestillieren. Auf Grund einfacher Gleichungen und Diagramme, in denen die Viskositäten, Zeit- und Energiebedarf, Kosten und andere Faktoren enthalten sind, kann die wirtschaftlichste Verdünnung bestimmt werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Petit, J.-Bellevue, **Contribution à l'étude du traitement thermique des huiles vegetales. III. Cas de l'huile de lin** (Beitrag zur Untersuchung der Wärmebehandlung pflanzlicher Öle. III. Leinöl). (Bull. Soc. Chim. France **5,** 679, 1954). (5 S.)

Im Anschluß an seine früheren Arbeiten über die Standölverkochung wendet Verf. seine neueren Erfahrungen bei nichttrocknendem Öl (Olivenöl) auf die Wärmebehandlung des Leinöls an. Er erreicht eine weitgehende Trennung der Bestandteile durch mehrfache wechselweise Fraktionierung mit Chromatographie (Tonerde) und Vakuumdestillation der gereinigten Äthylester. Die Verkochung im N_2-Vakuum nach 3 h bei 310° ergibt trotz gleicher Kennzahlen des Standöles ganz andere Bestandteile als die im industriellen Maßstab ausgeführte Standöl-

polymerisation unter CO_2-Normaldruck nach 54 h bei 280°.

Bei hoher Temperatur wurden (qualitativ) neben Monomerem und Dimerem anormale Fettsäuren verschiedener Kettenlänge gefunden, welche teilweise zusätzliche Doppelbindungen enthalten und als Anlagerungsprodukte von Crack-Bruchstücken aufgefaßt werden. Bei niederer Temperatur dagegen treten monomere, dimere und trimere Fettsäuren sowie kleine Mengen oxydierter trimerer Fettsäuren auf, aber keine anormalen Kettenlängen. Diese zweite Analyse wurde z. T. quantitativ durchgeführt. In der Zusammenfassung bringt Verf. die schnellere Polymerisation bei hoher Temperatur im Vakuum mit dem unter diesen Bedingungen auftretenden Crackvorgang und den dabei gebildeten zusätzlichen Doppelbindungen in Zusammenhang.

D. Wapler (Stuttgart)

Anders, H., **Zur Frage der trockenen Abscheidung von Staub.** (Glückauf **89,** 1010, 1953). (2 S.)

Die Möglichkeiten der trockenen Aufbereitung und Abscheidung von Staub hängen in erster Linie von dem Verhalten der Staubteilchen in ruhenden und bewegten Gasen, vornehmlich in Luft, ab. Die Gesetzmäßigkeiten betr. den freien Fall von Staubteilchen in ruhender Luft, das Absetzen von Staub aus waagrechten Luftströmungen und das Abscheiden des Staubes durch Fliehkraft werden kurz behandelt.

F. Peters (Hagen)

Jungbluth, H.-Karlsruhe, **Betrachtungen zur Neubearbeitung des Normblattes DIN 52 401. Prüfung von Gießerei-Formsand.** (Gießerei **40,** 421, 1953). (6½ S.)

Verglichen werden die deutschen und die amerikanischen Normen betr. Schlämmstoffabscheidung, Korngrößenbestimmung durch Siebanalyse und Bestimmung der Feinheitsnummer, und bei der Neubearbeitung ist Gewicht darauf gelegt, daß ein Anschluß an die seit mehr als 20 Jahren bestehende amerikanische Norm gefunden wird.

F. Peters (Hagen)

Gaudin, A. M. und D. L. Harris-Cambridge, Mass., **Adsorption of a Mercaptan on Zinc Minerals** (Adsorption eines Mercaptans an Zinkmineralien). (Mining Eng. **6,** 925, 925—928, 1954).

Für die Adsorptionsversuche mit S_{35}-markiertem Hexylmercaptan werden sehr verfeinerte analytische Prozeduren in Anwendung gebracht und hier eingehender beschrieben (Harris, Thesis. MIT 1953). Die Gleichgewichte Lösung-Mineral wurden meist von unten her, in einigen Versuchen auch von oben her (Desorption durch Auslaugen beladener Oberflächen) angestrebt, aber nach den Ergebnissen offenbar nicht voll erreicht (widersprechende Desorptionsversuche). Die Untersuchungen an Dampf/Fest waren nur halbquantitativ. Auch Gleichgewichte Dampf/Lösung wurden einbezogen. — An Zinkit, Zinkblende, Willemit wird Hexylmercaptan aus Lösung und Dampfphase gut und leicht adsorbiert, an Quarz nur sehr wenig ($0.07—0.19 \cdot 10^{-4}$ mg/cm² gegenüber $2.5 — 14.5 \cdot 10^{-4}$). Die Adsorptionsisotherme für Zinkblende zeigt einen bemerkenswerten Knick bei monomolekularer Besetzung der Oberfläche (20.5 Å²/Molekül, Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode mittels Krypton bei der Temperatur siedenden Stickstoffs). Der p_H-Wert (7. 0—12) schien ohne Einfluß. Die Adsorption schreitet fort zu polymolekularen Schichten (bis zu 16 monomolekularen Schichten bei ZnO). — Qualitative Flotationsteste zeigten ein positives Ergebnis noch bei niedrigeren Mengen als monomolekularer Besetzung; Quarz flotierte nicht.

H. Seifert (Münster/W.)

Siemes, W.-Göttingen, **Gasblasen in Flüssigkeiten. Teil I: Entstehung von Gasblasen an nach oben gerichteten kreisförmigen Düsen.** (Chem. Ing. Techn. **26,** 479, 1954). (18 S.)

Der Verfasser untersucht an nach oben gerichteten Düsen oder Düsensystemen, wie sie sich in Loch- oder Siebplatten finden, die Blasengröße in Abhängigkeit von Düsenradius, Gasdurchsatz und den Eigenschaften der Flüssigkeiten, sowie den Druckverlauf bei der Blasenbildung. Die Versuche wurden am System Wasser/Luft vorgenommen, jedoch wurde versucht auf Grund von Überlegungen und Literaturangaben die Ergebnisse auf andere Systeme zu übertragen. Es ergaben sich 3 Bereiche: Blasengasen, Gruppengasen, Strahlglasen mit kontinuierlichen Übergängen. Es wird eine Auswertung der Ergebnisse auf die Dimensionierung von Düsen betr. Länge, Größe, Abstand von einander in Abhängigkeit vom vorliegenden System und erwünschtem Durchsatz diskutiert. In Anbetracht der Verwendung von Düsen auf verschiedenen technischen Gebieten besonders in Loch- und Siebplatten von Destillations- und Extraktionskolonnen kommt der Arbeit, zur Klärung des Mechanismus des Stoffaustausches zwischen Gas und Flüssigkeit, sowie übertragen zwischen zwei Flüssigkeiten, Bedeutung zu.

E. Koch

XIX. Sonstiges

Frieser, H., I. Johann u. E. Klein-Leverkusen und Düsseldorf, **Dünnschnitte durch Körner photographischer Emulsionen.** (Naturwiss. **41,** 475, 1954). (1 S.)

Die angewandte Dünnschnittmethode ermöglicht bei Untersuchungen der photographischen Schicht im entwickelten und unentwickelten Zustande das Erfassen von Einzelvorgängen im photographischen Korn.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

Von Dr. Werner Brügel – Ludwigshafen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62) XII, 366 Seiten mit 140 Abbildungen. 1954.
Brosch. DM 46,–, Ganzleinen DM 49,–

Aus den zahlreichen Besprechungen:

Nachdem heute auf der ganzen Welt schon einige hundert kommerzieller Ultrarotschreiber im Gebrauch sind und auch in Deutschland die Zahl von einigen Dutzend erreicht sein dürfte, wurde im deutschen Schrifttum das Bedürfnis immer stärker empfunden, ein handliches und umfassendes Werk über das Ultrarotspektrum zu haben, mit dem auch der Nichtphysiker, insbesondere der Chemiker, alle Möglichkeiten im Gebrauch des Ultrarotspektrums übersehen und ausschöpfen könnte. Wenn man also das Erscheinen des vorliegenden Buches von Brügel schon an sich begrüßen kann, so ergibt eine Durchsicht, daß hier wirklich ein wertvolles Werk geschaffen wurde. ... Daß das Buch in jedem Laboratorium, in dem ein Ultrarotgerät steht, zu finden sein wird, ist wohl nicht zweifelhaft. Es darf aber darüber hinaus jedem Physiker und Chemiker, der mit Konstitutionsfragen und auch mit analytischen Fragen sich beschäftigt, empfohlen werden, da er darin Hinweise findet, ob ein bestimmtes Problem mit Ultrarotspektren angegangen werden kann ... Zur Vermittlung dieser Kenntnisse, auch beim Studenten, ist das vorliegende Werk bestens geeignet.
Zeitschrift für angewandte Physik

The book certainly provides a good introduction to the practical uses of infra-red spectroscopy, and should be particularly useful to those about to enter the field as spectroscopists or who wish to study the subject so as to make fullest use of already available spectroscopic facilities.
Chemistry & Industrie

... eine begrüßenswerte Neuerscheinung, die auf glückliche Art die Waage hält zwischen Herzbergs klassischem Werk über die Theorie der Ultrarotspektren und den mehr aus der gezielten Empirie entstandenen Sammelwerken ultrarotspektroskopischer Daten (z. B. Bellamy) ... Druck und Ausstattung des Werkes sind über jede Kritik erhaben.
Chimia

Diese Einführung stellt in vorzüglicher Buchausstattung alles in allem nicht zuletzt dank des gut zusammengestellten Tabellen- und Figurenmaterials ein wertvolles Hilfsmittel für den Praktiker und damit eine sehr begrüßenswerte Neuerscheinung dar, der man als Bestes nur wünschen kann, daß sie zum Ursprung einer neuen Blüte der Ultrarotforschung, insbesondere im deutschen Sprachraum, werden möge.
Österreichische Chemiker-Zeitung

In Vorbereitung:

Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution

Von L. J. Bellamy, B. Sc., Ph. D. – London

Autorisierte Übersetzung von Dr. Werner Brügel – Ludwigshafen

Etwa XVI, 272 Seiten mit 30 Abbildungen. 1955. Ganzleinen ca. DM 23,–

Erscheint Sommer 1955

Während das Buch von Brügel in das Gesamtgebiet der Ultrarotpektroskopie einführen will und daher neben der Theorie der ultraroten Molekülspektren auch deren technische Gewinnung und Verwertung zur quantitativen Analyse neben der zur qualitativen und Konstitutionsaufklärung behandelt (soweit es dem Charakter einer Einführung entspricht), befaßt sich das von W. Brügel übersetzte Buch von L. J. Bellamy ganz allein und deshalb ausführlich mit dem zuletzt genannten Teilthema. Die beiden Bücher ergänzen sich daher in besonders glücklicher Weise, indem das von Bellamy unmittelbar an das von Brügel anschließt, während andererseits das von Brügel für das Eindringen in das Gesamtgebiet die notwendigen Grundlagen und Voraussetzungen schafft.

Das Buch von Bellamy ist demgemäß in erster Linie für solche „Auftraggeber der Ultraspektroskopie" gedacht — und welcher Chemiker wird das auf die Dauer nicht sein? — die wissen wollen, was das Ultrarotspektrum bei der Lösung von Problemen der Konstitutionserkennung chemischer Verbindungen zu leisten vermag.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

MAR 1 6 1955

FEB 24 STACKS

Das Relaxationsverhalten der Materie

Vorträge und Diskussionen der 2. Diskussionstagung Marburg/Lahn vom 2.—4. 10. 1953

(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)

Herausgegeben von Prof. Dr. **F. Horst Müller**-Marburg/L.

IV, 224 Seiten mit 122 Abbildungen. 1953. Kart. DM 24,—

Aus den zahlreichen Besprechungen:

In Referaten und Diskussionen berichten etwa 50 namhafte in- und ausländische Wissenschaftler der verschiedensten Teildisziplinen über dieses noch in der Entwicklung begriffene, für viele Zweige der Physik und Physikalischen Chemie so wichtige Gebiet... Durch die ausführlichen Referate und vollständige Diskussionswiedergabe wird ein ausgezeichneter Überblick über den gegenwärtigen Stand auf diesem für Theorie und Praxis so interessanten und wichtigen Gebiet vermittelt.

Kunststoffe

Der Band gibt ein vorzügliches Bild über die ganze Lage auf diesem Gebiete und läßt insbesondere in den durch Magnetophon festgehaltenen Diskussionen die Einstellung der maßgebenden Forscher in einer Schärfe erkennen, die in einer buchmäßigen Darstellung nicht zu erreichen ist. Es kann jedem Interessenten rückhaltlos empfohlen werden.

Österreichische Chemiker-Zeitung

... Diese Übersicht zeigt, daß mit dem vorliegenden Heft nicht nur ein Bericht einer außerordentlich erfolgreichen Tagung entstanden ist, sondern auch eine ausgezeichnete umfassende Übersicht über das ganze Gebiet mit handbuchartigem Charakter, die durch die kurze Zeit bis zur Veröffentlichung außerdem noch den großen Vorteil hat, daß alle Ergebnisse dem neuesten Stande entsprechen.

Akustische Beihefte

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

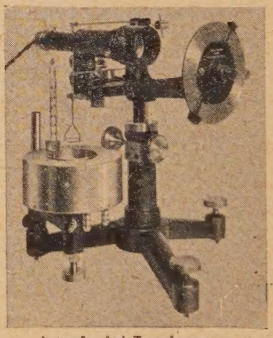
Thermodynamische Grundlagen der physikalischen Chemie

Von Dr.-Ing.
HERMANN SCHUNCK – Bonn

VIII, 258 Seiten mit 108 Abb., 1953.
Brosch. DM 31,—, geb. DM 33,—

Aus dem Inhalt: Begriffe und Gesetze der Thermodynamik (Phasen, Zustandsvariable und Zustandsgleichung — Die Zustandsgrößen — Arbeit und Wärme bei beliebigen Zustandsänderungen — Die Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen). Anwendungen (Reaktionen zwischen festen und flüssigen Körpern — Reaktionen zwisohen Gasen, Homogene Gasreaktionen — Reaktionen von Gasen mit reinen, festen oder flüssigen Körpern — Reaktionen von Gasen mit flüssigen Mischphasen — Reaktionen von nicht dissoziierenden Stoffen in Mischungen und Lösungen — Reaktionen in elektrolytischen Lösungen — Reaktionen zwischen Elektroden und elektrolytischen Lösungen).

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Kolorimeter
Spektroskope
Spektrographen
Monochromatoren
Photometer
Mikro-Photometer
Tensiometer

A. KRÜSS
Opt. Mech. Werkst.
HAMBURG 39 a

Einbanddecken

für **Kolloid-Zeitschrift**
in Ganzleinen mit Präge für die Bände 138 und 139 (jeweils 2 Bände für einen Einband)

sind lieferbar

Preis DM 3,50
zuzüglich Portospesen

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35